# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 29 AVRIL 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉODÉSIE. — *Sur la compensation de la nouvelle méridienne de Quito.* Note de M. **Bassot**.

Le Ministère de l'Instruction publique vient de faire paraître deux nouveaux fascicules des Mémoires de la Mission géodésique en Équateur, concernant la mesure du nouvel arc méridien de Quito destiné à remplacer l'ancien arc du Pérou.

L'un de ces Volumes a trait à la compensation des angles du réseau géodésique et au calcul des triangles.

Il me paraît intéressant de signaler les particularités qui font de ce travail une œuvre tout à fait nouvelle dans la littérature de la Géodésie française.

I. La compensation d'un réseau géodésique considéré comme la projection, sur un ellipsoïde de référence donné, d'une triangulation dans laquelle, pour augmenter la précision des résultats, on a exécuté des observations surabondantes, mesures de bases ou observations angulaires, est un problème qui se ramène en dernière analyse à la recherche, par la méthode des moindres carrés, des corrections les plus probables à apporter aux quantités observées pour que, une fois corrigées, ces quantités satisfassent rigoureusement à certaines équations de condition. Le réseau est ainsi rendu géométrique, c'est-à-dire rigoureusement applicable sur l'ellipsoïde de référence choisi.

C'est pour la première fois que nous voyons paraître en France l'étude

d'une compensation rigoureuse, appliquée à un réseau mesuré par nos géodésiens.

Ni les missionnaires de l'Académie du $\text{xviii}^e$ siècle, ni les ingénieurs géographes, ni leurs successeurs de l'État-Major ne se préoccupèrent de ce problème dans son application.

La science géodésique est aujourd'hui plus exigeante. A la suite des savants travaux de Gauss et de Bessel, les calculs de compensation sont devenus très en faveur en Allemagne, puis presque partout à l'étranger. On s'est habitué avec raison à les regarder comme indispensables, pour ne rien laisser à l'arbitraire, de manière que chaque observation contribue au résultat final pour la part qui lui revient légitimement. En outre, la théorie de la compensation étant intimement liée à celle des erreurs, il devient possible d'en conclure des indications très nettes concernant la précision des observations isolées et celle des valeurs adoptées.

II. La compensation du nouvel arc de l'Équateur est l'œuvre du capitaine Perrier qui, après avoir pris part aux opérations sur le terrain pendant toute la durée de la mission, a assumé la tâche très importante de la préparation de la plupart des volumes concernant la mesure de l'arc.

Dans une question aussi spéciale, il était impossible d'entrer de suite au cœur du sujet, en se bornant à une sèche énumération de résultats numériques, sans exposer les méthodes, les notations et les procédés de calcul. Nous ajoutons que, même en écartant toute considération relative à l'arc équatorial, les pages de la première partie de l'Introduction donnent au Volume un très haut intérêt. L'auteur s'est en effet efforcé, sans tomber dans la forme didactique, qui ne saurait être de mise ici, de condenser aussi nettement et clairement que possible, en constituant un tout homogène, les théories éparses dans des Mémoires pour la plupart étrangers, et par cela même peu connus dans notre pays. A cet égard, cette Introduction comble une lacune dans la littérature géodésique française.

III. La seconde Partie de l'Introduction est consacrée à l'application des théories précédemment exposées au réseau géodésique du nouvel arc équatorial. En la lisant attentivement, on sent toute la distance qui sépare les spéculations théoriques des conditions réelles dans lesquelles s'exécutent les opérations sur le terrain. Nous y trouvons l'explication de la configuration du réseau qui ne laisse pas de paraître au premier abord singulière, réseau présentant vers les extrémités une inclinaison marquée par rapport au méridien et des côtés bien plus longs qu'au centre et nous constatons que,

malgré les difficultés du travail, le poids d'une direction finale observée est, à de rares et insignifiantes exceptions près, constant et de valeur normale dans toute l'étendue de la triangulation : c'est là le plus bel éloge qu'on puisse faire d'une pareille œuvre.

IV. Les Tableaux numériques qui forment la première Partie du fascicule, *Compensation des angles*, et la seconde Partie, *Triangles*, sont un résumé des calculs effectués au Service géographique sous la direction du capitaine Perrier et de M. Hasse, chef du Bureau des Calculs, lequel en a exécuté une bonne part, secondé par ses adjoints, MM. Jouanno et Reneaume.

Une simple inspection de ce résumé et de l'exemple détaillé de calcul, donné pour l'une des figures les moins compliquées, et il y en a 18 dont quelques-unes à 16 et 17 équations, montre combien est considérable le travail nécessaire pour rendre géométrique un réseau aussi étendu.

V. Enfin l'Ouvrage se termine par des conclusions approfondissant toutes les questions relatives au nouvel arc équatorial. Elles conduisent à des résultats remarquables qui méritent d'être cités ici avec quelques détails.

Pour l'ensemble du réseau, l'erreur moyenne de l'unité de poids (angle final observé), rigoureusement déduite des calculs de compensation proprement dits, par d'autres calculs aussi laborieux, est égale à $\pm 3''051$ (centésimales), soit $\pm 0''988$ sexagésimales. Calculée par la formule approchée de l'Association géodésique internationale, d'application plus commode, elle est de $\pm 2''474$, soit $\pm 0''802$. Ce qui est intéressant, ce ne sont pas tant ces nombres en eux-mêmes que leur comparaison avec les nombres correspondants relatifs à d'autres triangulations. Ouvrons par exemple le volumineux *Rapport sur les triangulations* de Ferrero, présenté en 1898 à la Conférence générale de l'Association géodésique tenue à Stuttgart, et nous y constatons que sur 24 valeurs de l'erreur précitée, calculées par la même formule de l'Association, pour les triangulations de premier ordre modernes exécutées dans autant d'États différents, 15 sont supérieures en valeur absolue à $0''802$.

Les fermetures sur les deux bases de vérification, $0^m,07358$ et $0^m,02565$, soit $\frac{1}{89764}$, $\frac{1}{320470}$, sont d'autant plus satisfaisantes que l'altitude moyenne de l'une des bases, par rapport à l'ellipsoïde de référence, est $-2691^m,963$ et que, par suite, la correction à apporter à sa longueur mesurée pour la ramener au niveau de l'ellipsoïde atteint $+3^m,47433$. Calculer une lon-

gueur de plus de $8^{km}$ à $2^{cm}$ près, en partant d'une base distante d'environ $500^{km}$, par une triangulation se développant au-dessus de montagnes qui dépassent $4000^{m}$ d'altitude, est un fait qui ne saurait manquer de frapper l'esprit le moins scientifique.

Il est à noter enfin qu'en raison de ces excellentes fermetures, l'accord des bases, réalisé d'après les méthodes de Laplace, Puissant et Andræ, dont nous trouvons une belle application dans le fascicule présenté, n'introduit dans les longueurs des côtés du réseau que des corrections relatives ne dépassant pas $\frac{1}{89730}$ pour la Section nord, $\frac{1}{321700}$ pour la Section sud.

VI. Ces beaux résultats sont à l'éloge des officiers observateurs et plus particulièrement du capitaine Perrier qui, assumant la tâche difficile de tirer parti des documents recueillis, vient d'enrichir la Géodésie française d'une œuvre lui faisant honneur. Il n'est pas douteux que la suite des publications de l'Équateur, en justifiant les espérances fondées sur les premiers fascicules parus, confirmera cette certitude déjà acquise : la Section de Géodésie du Service géographique de l'Armée, sous la direction du colonel Bourgeois, s'est montrée digne de la confiance que lui a témoignée l'Académie, lorsque, il y a 12 ans déjà, elle l'a désignée pour aller mesurer l'arc de Quito, destiné à jouer un rôle des plus importants dans la détermination des éléments du sphéroïde terrestre.

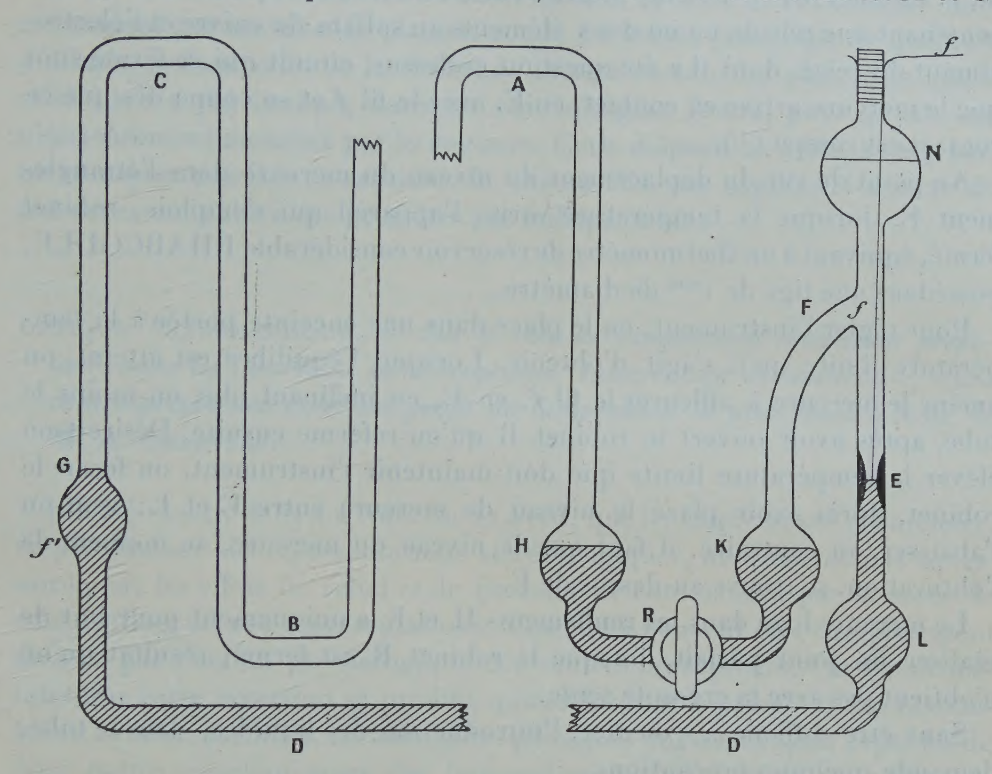
PHYSIQUE. — *Sur le régulateur de température en service au spectrographe stellaire de l'Observatoire de Paris.* Note de M. **Maurice Hamy**.

La constance de température du train dispersif d'un spectrographe, destiné à la mesure des vitesses radiales, est indispensable à réaliser, pour empêcher les indices des prismes de varier et les images de se déplacer, sur la plaque sensible, pendant la pose. Cette constance s'obtient ordinairement au moyen d'une résistance, montée à l'intérieur de l'appareil, dans laquelle passe un courant électrique interrompu automatiquement, par le jeu d'un régulateur, dès que la température, devenue supérieure à celle de la salle d'observation, a tendance à dépasser une certaine limite. Le régulateur agit d'ailleurs indirectement, par l'intermédiaire d'un relais qui envoie le courant plus ou moins intense d'un secteur, dans la résistance, tant que la température est au-dessous de sa valeur limite et coupe ce courant sitôt qu'elle est atteinte.

La présente Communication a pour objet de faire connaître le régulateur

que j'ai fait construire, d'après mes indications, par M. Thurneyssen, pour maintenir constante la température intérieure du spectroscope stellaire annexé au grand équatorial coudé.

L'instrument, sensible au centième de degré, se compose d'un tube de verre, plusieurs fois replié sur lui-même, dont on voit les extrémités A et C




sur la figure (il y a quinze branches telles que CB, chacune de $20^{cm}$ de longueur et de $6^{mm}$ de diamètre intérieur).

La branche BC se continue par un tube doublement coudé CDLN terminé par une ampoule N et portant deux renflements en G et L. D'autre part, l'extrémité A est reliée à un robinet R, compris entre deux renflements H et K dont le dernier communique, en F, avec le tube LN.

Les parties de l'instrument couvertes de hachures, sur la figure, contiennent du mercure. Tout le reste, jusqu'au milieu de l'ampoule N (¹), est

(¹) Le volume de cette ampoule a été calculé de manière à ne pas se remplir ni se vider, par suite des dilatations, dans les limites de température que l'instrument est appelé à supporter. Les ampoules G et L sont destinées à empêcher le mercure de descendre trop bas, sous la même influence.

rempli de créosote, liquide assez dilatable qui jouit de la propriété de ne pas altérer les surfaces de mercure avec lesquelles il est en contact.

En service, le niveau du mercure dans la branche LN arrive, en E, dans un étranglement de $1^{mm}$ de diamètre, où pénètre aussi un fil de platine fin $f$. Ce fil et le fil $f'$, soudé sous le renflement G, font partie d'un circuit contenant une pile de un ou deux éléments au sulfate de cuivre et l'électro-aimant du relais dont il a été question ci-dessus, circuit qui se ferme sitôt que le mercure arrive en contact, en E, avec le fil $f$ et se coupe dès que ce contact est rompu [1].

Au point de vue du déplacement du niveau du mercure dans l'étranglement E, lorsque la température varie, l'appareil qui s'emploie, robinet fermé, équivaut à un thermomètre de réservoir considérable RHABCGDLE, possédant une tige de $1^{mm}$ de diamètre.

Pour régler l'instrument, on le place dans une enceinte portée à la température limite qu'il s'agit d'obtenir. Lorsque l'équilibre est atteint, on amène le mercure à affleurer le fil $f$, en E, en inclinant plus ou moins le tube, après avoir ouvert le robinet R qu'on referme ensuite. Désire-t-on élever la température limite que doit maintenir l'instrument, on ferme le robinet, après avoir placé le niveau de mercure entre E et L; veut-on l'abaisser, au contraire, il faut que le niveau du mercure, au moment de l'obturation, se trouve au-dessus de E.

Le mercure logé dans les renflements H et K a uniquement pour but de réaliser un joint parfait, lorsque le robinet R est fermé, résultat qu'on n'obtient pas avec la créosote seule.

Sans être difficile à exécuter, l'introduction des liquides, dans le tube, demande quelques précautions.

On commence par le remplir entièrement de créosote, le réservoir N y compris, en laissant le robinet ouvert. Les bulles d'air qui s'introduisent, au cours de l'opération, s'éliminent facilement, après coup, en mettant en place le bouchon *b*, fermant le robinet et faisant suivre à ces bulles le chemin ABCDEN. On place ensuite l'instrument, le réservoir N en haut. Le robinet est ouvert, l'ampoule N vidée avec une pipette, puis du mercure versé, dans la branche EL, jusqu'à ce que l'ampoule G en soit remplie. Le métal, d'abord assez divisé, se réunit vite en une colonne continue. Pour faire pénétrer du mercure, dans les boules H et K, on fait usage d'un petit entonnoir effilé dont la pointe, légèrement recourbée, débouche dans le tube FK. On commence

---

[1] On dispose les communications de façon que le courant du secteur passe dans la résistance, quand l'armature du relais n'est pas attirée, et soit rompu dans le cas contraire.

par en remplir l'ampoule K et une partie du tube FK, après avoir fermé le robinet R. Puis on incline le tube de telle sorte qu'une certaine quantité de créosote passe de H en K et monte, en F, quand on ouvre le robinet. Il n'y a plus qu'à redresser l'instrument pour voir le mercure pénétrer dans le renflement H. L'opération est alors terminée.

Dans le modèle en service à l'observatoire, le tube D est terminé intérieurement par un tube de platine, soudé au verre, pénétrant de quelques millimètres dans la boule L. Avant de mettre ce tube en place, son extrémité libre a été trempée dans un bain d'argent fondu, pour qu'elle soit ultérieurement mouillée par le mercure. Cette disposition évite, à coup sûr, un transport possible de créosote de CG en EN, par capillarité autour du mercure; mais elle n'est peut-être pas indispensable.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur le rôle de l'impression rétinienne prépotente dans les inversions stéréoscopiques. Intervention démonstrative d'une contre-prépotence créée au profit de l'impression la plus faible.* Note de **M. A. Chauveau.**

Il a été établi, dans ma Note du 22 avril, que les impressions rétiniennes, en provenance de représentations stéréoscopiques, ne donnent pas nécessairement les effets de relief et de profondeur commandés par le mode de constitution de ces représentations. Ces effets peuvent être complètement *invertis* par l'action physiologique des centres percepteurs. On a pu constater que cette inversion se produit quand lesdites représentations rassemblent, symétriquement, les conditions *physiques* et *géométriques* capables de faire naître simultanément des impressions rétiniennes en opposition et d'*inégale intensité*. Lorsque ces impressions arrivent aux centres percepteurs, ceux-ci, *dominés par les impressions les plus fortes*, ne répondent aux *impressions les plus faibles* que par des *sensations semblables à celles que donnent les impressions d'intensité supérieure*.

La prépotence de ces dernières se présente donc hypothétiquement, avec une grande netteté, comme la cause immédiate des *inversions* imposées aux autres. Il apparaît alors non moins nettement que, si cette prépotence des images dominatrices pouvait être neutralisée, il en résulterait sûrement l'abolition de l'inversion stéréoscopique des images dominées. Ce serait la démonstration directe et tout à fait éclatante du rôle causal, qu'on a été logiquement amené à attribuer à la prépotence des impressions les plus fortes dans la production de cette inversion.

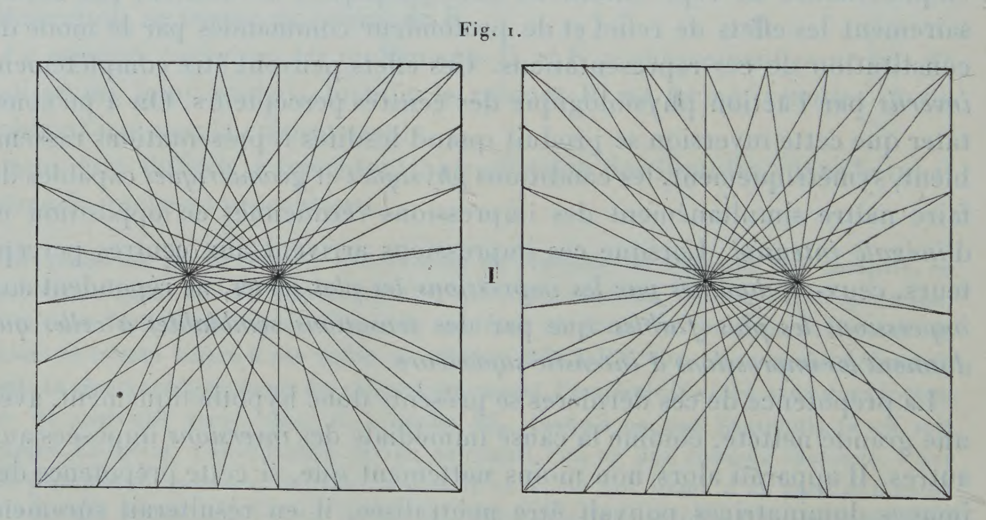
Tant au point de vue spécial de la théorie des inversions stéréoscopiques qu'au point de vue général du mécanisme de la production des sensations dans les centres percepteurs, le plus grand intérêt s'attache donc à la recherche des moyens d'arriver à ladite neutralisation de l'action prépotente des impressions dominatrices.

L'idéal, dans cette entreprise, c'était de réussir cette neutralisation en respectant absolument la cause de supériorité de l'impression prépotente primitive. C'était donc une contre-prépotence qu'il fallait rechercher et établir au profit exclusif de la perceptibilité de l'impression rétinienne la plus faible. Après un certain nombre d'essais intéressants mais infructueux, j'ai pensé au simple épaississement des traits représentant, dans la construction stéréoscopique, les détails de la projection de la pyramide la moins favorisée. Les résultats obtenus ont été excellents. Ils sont signalés dans les observations qui suivent, divisés en deux séries.

*Première série d'observations*. — Elles sont au nombre de trois. Toutes ont été faites avec les deux systèmes de projections géométriques qui ont été utilisés dans les figures 1, 2 et 3 de ma première Note.

N° 1. La figure 1 de cette première série est la reproduction servile de la troisième

Fig. 1.




de ces figures (*Comptes rendus*, 22 avril, p. 1050), où les deux systèmes de pyramides formant une cage octaédrique sont projetés, *en mêmes traits fins*, sur leur base commune. L'action inversive exercée par la pyramide en creux, qui est prépondérante, sur la pyramide en saillie, se manifeste donc, à l'examen stéréoscopique, dans tout l'éclat de ses apparences paradoxales.

N° 2. Mais, dans la figure 2, les traits de cette dernière pyramide ont été convenablement épaissis. On en a augmenté ainsi la *perceptibilité* par la création d'une sorte de contre-prépotence, propre à contrarier et à supprimer l'effet inversif provoqué par la prépotence naturelle de la pyramide en creux. Les observateurs, habitués

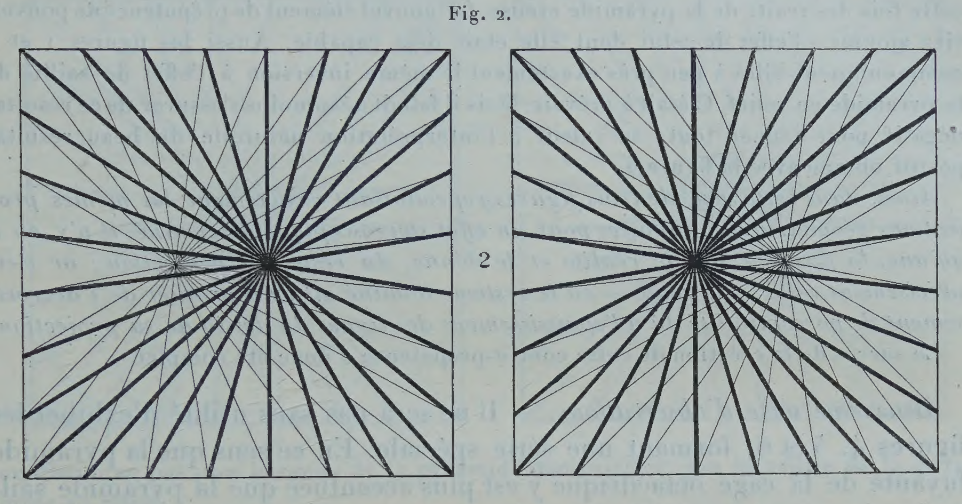


Fig. 2.

à l'obtention, sans instrument, du dédoublement et de la nouvelle association des images rétiniennes, pourront, par un simple coup d'œil jeté sur cette figure, se con-

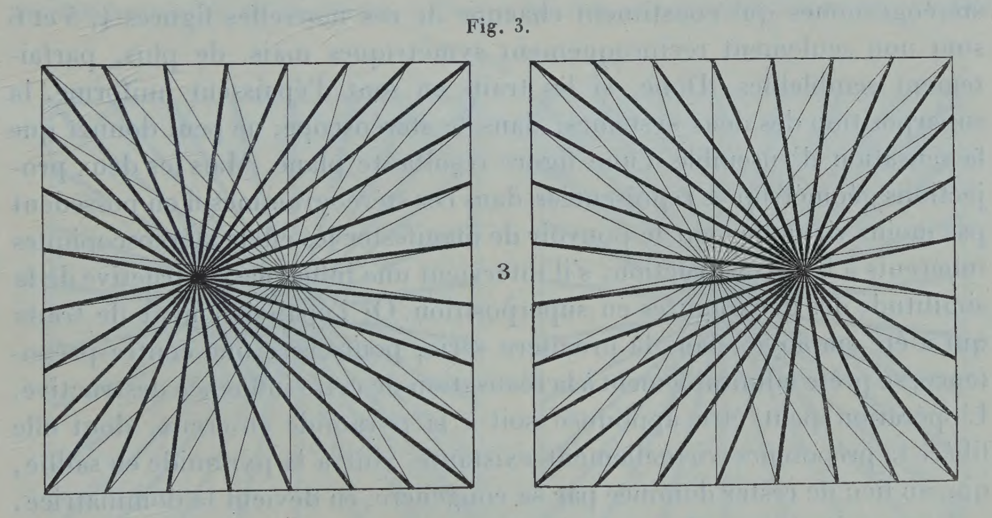


Fig. 3.

vaincre du succès complet de la contre-prépotence dont a été pourvue la pyramide en relief. *La saillie en apparaît avec une vigueur des plus remarquables. Son image rétinienne a donc récupéré toutes ses propriétés naturelles. Et, comme l'image de la pyramide en creux n'a pas perdu les siennes, en conservant les traits fins de sa représentation première, la figure reproduit bien cette fois dans le stéréoscope la*

*forme d'une belle cage polyédrique composée de deux pyramides opposées base à base, l'une se présentant en saillie par son sommet ; l'autre en creux par sa base.* L'enseignement fourni par cette figure est donc du plus haut intérêt.

N° 3. La figure 3 est encore une reproduction de la figure 1, mais avec épaississement cette fois des traits de la pyramide creuse. Ce nouvel élément de prépotence ne pouvait rien ajouter à l'effet de celui dont elle était déjà capable. Aussi les figures 1 et 3 communiquent-elles à peu près exactement la même inversion à l'effet de saillie de la pyramide en relief. C'était à prévoir. Mais il fallait néanmoins s'assurer de ce résultat négatif, pour donner toute sa valeur à l'interprétation naturelle du beau résultat positif obtenu avec la figure 2.

*Ainsi, dans cette série de trois figures reproduisant exactement les mêmes projections géométriques, disposées pour un effet stéréoscopique déterminé, il n'y en a qu'une, la figure 2, qui le réalise et le donne, du reste, en perfection ; or c'est précisément celle — la seule — où le système dominé ait eu à profiter de l'accroissement de perceptibilité dû à l'épaississement des lignes du dessin de sa projection.*

Le succès de la création de cette contre-prépotence a donc été complet.

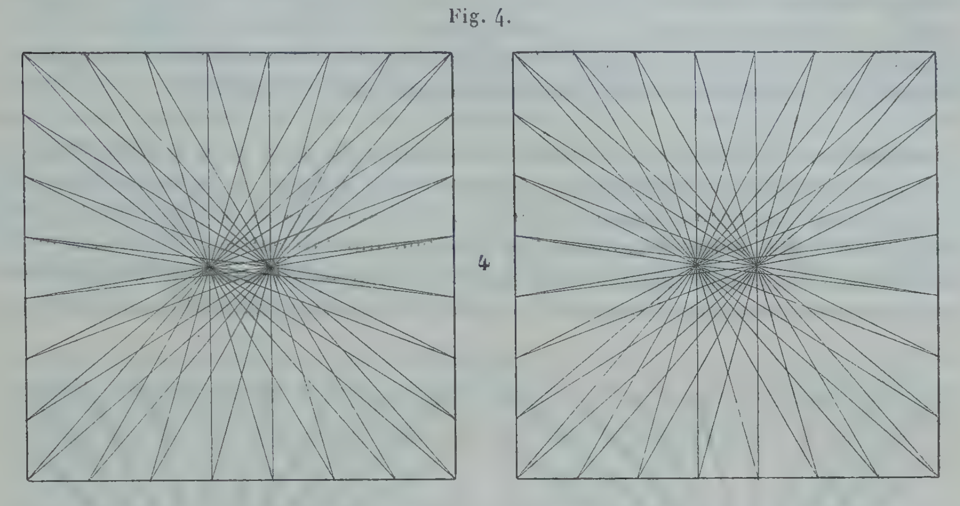
*Deuxième série d'observations.* — Il ne sera pas sans utilité d'exhiber les figures 4, 5 et 6, formant une série spéciale. En ce sens que la pyramide fuyante de la cage octaédrique y est plus accentuée que la pyramide saillante, cette série spéciale fait exactement pendant à la série composée des n[os] 1, 2 et 3. Elle en diffère par une notable particularité : les deux stéréogrammes qui constituent chacune de ces nouvelles figures 4, 5 et 6 sont non seulement réciproquement symétriques mais, de plus, parfaitement semblables. Donc, si les traits en sont d'épaisseur uniforme, la superposition des deux systèmes, dans le stéréoscope, ne peut donner que la sensation d'ensemble d'une figure résultante plane. Mais les deux projections géométriques représentées dans ces stéréogrammes n'en possèdent pas moins virtuellement le pouvoir de manifester les effets stéréoscopiques inhérents à leur construction, s'il intervient une influence destructive de la similitude des deux figures en superposition. Or l'épaississement de traits qui a été employé, dans la première série, pour créer une contre-prépotence, se prête admirablement à la réalisation de cette influence destructive. L'opération peut être appliquée soit à la pyramide en creux, dont elle libère la prépotence virtuellement existante, soit à la pyramide en saillie, qui, au lieu de rester dominée par sa congénère, en devient la dominatrice.

Ce sont là des résultats précieux, tout particulièrement adaptés à la solution du problème du mécanisme des inversions stéréoscopiques. Voyons comment ils se présentent dans chaque cas :

Premier cas. — *Neutralisation réciproque des deux sytèmes de projections.* — Elle

est réalisée dans la figure 4 où tous les éléments qui la constituent sont tracés en lignes également fines. La similitude des deux stéréogrammes étant alors complète, on

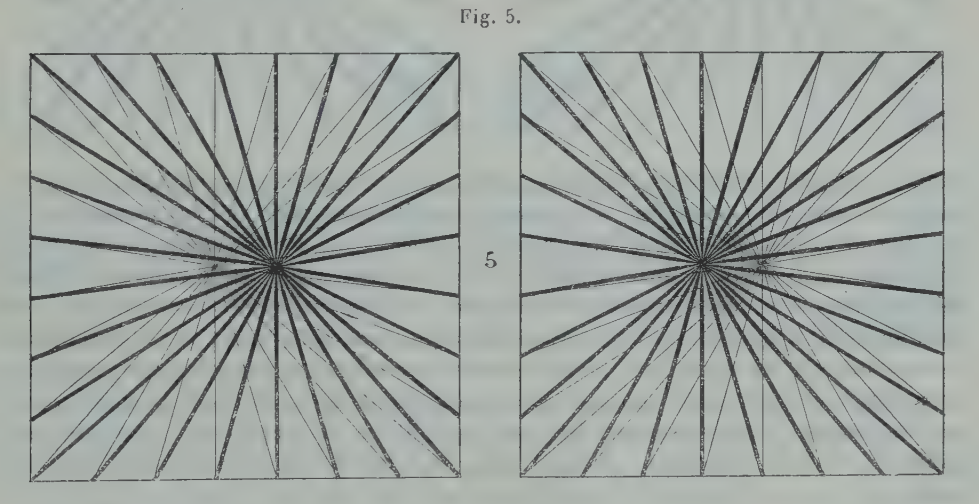
Fig. 4.




ne distingue pas plus le creux de la pyramide dominatrice que la saillie de la pyramide en relief.

Deuxième cas. — *Prépotence communiquée à la pyramide en saillie, transformée en dominatrice de sa congénère.* — Dans la figure 5, on a conservé à la seule pyramide

Fig. 5.

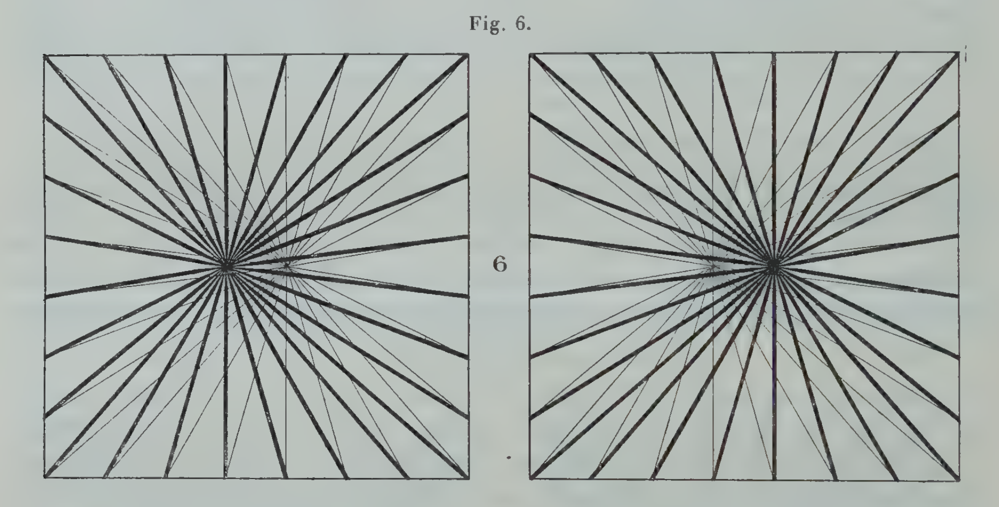



en creux la finesse de ses traits. *Ceux de la pyramide en saillie ont été sensiblement épaissis.* Le changement qui en résulte, dans l'effet stéréoscopique, est vraiment remarquable. Non seulement cette pyramide donne maintenant au maximum la sensation de son relief, mais elle tend à entraîner sa congénère, la pyramide en creux,

vers la même production d'un effet de relief. La sensation de creux que la projection en traits fins continue à provoquer est, en effet, tellement amoindrie que le sommet de la pyramide ne s'enfonce guère au delà du plan sur lequel il est projeté. Il apparaîtrait certainement en deçà si la grande valeur de la prépotence préétablie dans la pyramide en creux ne lui permettait d'opposer une plus forte résistance à son entraînement par la pyramide en saillie rendue accidentellement dominatrice.

Troisième cas. — *Libération de la prépotence naturelle de la pyramide en creux.* — C'est à la pyramide en relief qu'on a conservé, dans la figure *b*, la finesse primitive des traits de sa projection. L'épaississement a porté sur ceux de la pyramide fuyante. Aussi, est-ce l'effet stéréoscopique de la profondeur que fait naître cet épaississement. Cet effet est d'une grande vigueur. Il s'y ajoute naturellement l'action inversive exercée sur le système saillant. Dans la figure 6, cette action se traduit très visiblement, quoique

Fig. 6.




avec une certaine hésitation provoquée par les variations de l'accommodation visuelle. Tantôt, en effet, le sommet de la pyramide à traits fins se fait voir en profondeur, à côté de celui de la pyramide à traits épais. Tantôt il apparaît sur le plan même de la projection, c'est-à-dire la surface carrée base commune des deux pyramides. Jamais ledit sommet ne se place au-dessus de ce plan, comme il le ferait avec vigueur si la figuration stéréoscopique de cette pyramide à puissant relief était vue à l'état isolé. Ce sont bien là les caractères d'une véritable inversion, à laquelle une plus forte accentuation des traits de la pyramide en creux aurait fait perdre son caractère oscillant. En somme, l'épaississement des traits qui libère la prépotence naturelle de la pyramide en creux a rendu à celle-ci toutes les aptitudes qu'elle possède naturellement.

Conclusions. — *Ainsi la contre-prépotence imprimée à un système d'impressions rétiniennes dominées ne fait pas seulement disparaître l'inversion qu'il subit, du fait de la prépotence du système dominateur auquel il est conjugué.*

*Cette contre-prépotence du système dominé lui donne même l'aptitude à devenir, à son tour, dominateur, à l'égard de son congénère descendu au rang de système dominé.*

*Il est ainsi démontré, sans prise laissée à la moindre objection, que la cause immédiate des inversions stéréoscopiques, provoquées par l'association d'impressions rétiniennes en opposition, réside dans l'inégalité de leur perceptibilité, quelle qu'en soit l'origine. Que cette inégalité résulte d'une différence dans la puissance des effets réciproquement inverses de ces impressions, ou dans celle des traits qui dessinent les stéréogrammes d'où elles proviennent, la prépotence des impressions dominatrices se présente toujours comme la clef du mécanisme de l'inversion des impressions dominées.*

Il reste à recueillir et à présenter les documents qui compléteront cette première notion fondamentale et permettront d'expliquer comment la prépotence inversive des impressions rétiniennes dominatrices s'impose aux centres percepteurs.

M. **Volterra** fait hommage à l'Académie des *Opere matematiche del marchese* Giulio Carlo de' Toschi di Fagnano, qu'il a publiées en collaboration avec MM. G. Loria et D. Gambioli.

## COMMISSIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Division des Sciences mathématiques qui devra suppléer, pendant l'année 1912, dans la Commission du Fonds Bonaparte, M. *G. Lippmann*, élu Président, et de deux Membres de la Division des Sciences physiques qui devront remplacer, dans la même Commission, MM. *Haller* et *Delage*, Membres sortants.

M. **Grandidier**, pour les Sciences mathématiques; MM. **Perrier** et **Guignard**, pour les Sciences physiques, réunissent la majorité des suffrages.

En conséquence, la Commission du Fonds Bonaparte sera composée, comme il suit, pour 1912 :

M. le prince **Roland Bonaparte** comme Membre de droit; M. **Lippmann**, Président de l'Académie; MM. **Émile Picard**, **Violle**, **Grandidier**, pour

les Sciences mathématiques; MM. **Ph. van Tieghem**, **Perrier**, **Guignard**, pour les Sciences physiques; M. **Alfred Picard**, pour les Académiciens libres.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'une Commission chargée de juger le concours du prix Leconte de l'année 1912.

MM. Émile Picard, Perrier, d'Arsonval, Haller, Alfred Picard, Le Chatelier, Lecornu réunissent la majorité des suffrages.

Ont obtenu ensuite le plus de voix : MM. Delage, Lallemand.

En conséquence, la Commission du prix Leconte sera ainsi composée :

MM. **Lippmann**, **Guyon**, **Darboux**, **Ph. van Tieghem**, Membres de droit, et MM. **Émile Picard**, **Perrier**, **d'Arsonval**, **Haller**, **Alfred Picard**, **Le Chatelier**, **Lecornu**.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** adresse ampliation du Décret du 19 avril 1912, autorisant l'Académie des Sciences à accepter le legs qui lui a été fait par M. *Loutreuil*.

Il est donné lecture de ce Décret.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Description physique de l'île de Délos*. Première Partie, par Lucien Cayeux. (Présenté par le prince Roland Bonaparte.)

2° *Esquisse géologique du bassin de la Seybouse et de quelques régions voisines*, par Joseph Blayac. (Présenté par M. H. Douvillé.)

3° *Laennec avant* 1806, par Alfred Rouxeau. (Présenté par M. Guyon.)

ASTRONOMIE. — *Observation d'une ombre sur le ciel, après la phase centrale de l'éclipse du* 17 *avril* 1912. Note de MM. **Carimey**, **Raveau** et **Stablo**.

Nous avons observé l'éclipse d'un point du plateau de la Beauce, à $162^m$ d'altitude (longitude $48°36'10''$, latitude W $0°39'30''$), très près de la ligne de centralité.

Quelques minutes avant la phase centrale, l'horizon, assez embrumé, présentait, sur tout son pourtour, une bande de hauteur à peu près uniforme et de couleur mauve. Une seconde bande, beaucoup plus claire, formait la transition avec le bleu du ciel. La marche de la Lune et peut-être aussi l'épaississement de la brume amenèrent un assombrissement et une décoloration de ces deux bandes, principalement de la première. Après avoir observé des raies chromosphériques [1], l'un de nous signala au Nord-Est une ombre au-dessus de l'horizon. Entre une limite, très nette et légèrement inclinée vers le Nord, à gauche et une limite moins précise à droite, sur une largeur de plusieurs degrés, les deux bandes étaient devenues beaucoup plus sombres. La direction du centre de cette ombre nous a paru faire un petit angle vers le Nord avec la parallèle à la ligne de centralité, telle que nous l'avions repérée.

Nous nous étions retournés sans hâte après le troisième contact et nous avons pu observer l'ombre dans sa pleine intensité pendant une dizaine de secondes au moins, puis le phénomène s'est lentement évanoui.

ASTRONOMIE. — *Sur l'observation de l'éclipse de Soleil du 17 avril 1912.* Note de M. A. DE LA BAUME-PLUVINEL, transmise par M. Baillaud.

Désirant observer l'éclipse d'une station très voisine de la ligne centrale, j'ai établi mes instruments à Saint-Germain-en-Laye, en un point dont les coordonnées géographiques, mesurées sur la carte d'État-Major au $\frac{1}{20000}$, sont : longitude Est de Greenwich, $8^m 23^s,9$; latitude Nord, $48°53'34''$.

Les instruments employés ont été les suivants :

1° Un cinématographe donnant des images du Soleil de $14^{mm}$ de diamètre et qui, grâce à une disposition spéciale, photographiait, en même temps que le Soleil, le cadran d'un chronomètre. Chaque image cinématographique porte ainsi l'heure à laquelle elle a été prise. L'appareil fonctionnait à la vitesse de 13 à 14 images à la seconde.

Sur les photographies prises au moment de la phase maxima, on trouve, au bord est de la Lune, un point brillant dont l'angle de position est de 92° environ, et, au bord ouest, deux points à 245° et 308°. Ces grains de Baily, à l'est et à l'ouest de la Lune, paraissent avoir la même intensité sur les six épreuves prises entre $12^h 10^m 4^s,3$ et $12^h 10^m 4^s,7$, temps légal. On peut donc

(1) Voir la Communication de M. B. Baillaud, p. 1037.

dire que la phase centrale a eu lieu à $12^h 10^m 4^s, 5 \pm 0^s, 2$. Mais il faut remarquer que, si la dépression du bord de la Lune qui a produit le grain de Baily à l'Est était plus profonde que les dépressions qui ont produit les grains de Baily à l'Ouest, — ce qui d'ailleurs a probablement été le cas, — la superposition des centres du Soleil et de la Lune aura eu lieu un peu avant l'heure que nous venons d'indiquer, lorsque le grain du bord est était un peu plus intense que les grains du bord ouest.

Nous avons aussi fait fonctionner le cinématographe au moment des deux contacts externes pour pouvoir déterminer les instants précis de ces contacts. La bande cinématographique prise au dernier contact a pu seule être utilisée, et son examen indique que le contact a eu lieu à $1^h 32^m 7^s$.

2° Un objectif de $12^m$ de distance focale, alimenté par le miroir d'un cœlostat, nous a donné sept images du Soleil au premier contact, autant aux environs de la phase centrale, et autant au dernier contact. Les clichés des contacts externes serviront à déterminer les instants de ces contacts par la mesure de la distance des cornes de l'échancrure.

Sur les clichés de la phase centrale, nous comptons faire des pointés sur les bords de la Lune pour tracer son contour et en déduire l'instant de la superposition des centres du Soleil et de la Lune.

Tous ces clichés ont été pris à des instants déterminés avec précision, car j'avais établi un poste récepteur de télégraphie sans fil qui m'a permis de recevoir les signaux horaires de la tour Eiffel pendant la matinée du 17 avril.

3° Quatre photographies ont été prises aux environs de la phase centrale avec un objectif de $0^m, 10$ de diamètre et $1^m, 50$ de distance focale, en posant $1^s$ à $4^s$. Les clichés montrent, autour de la Lune, du côté opposé au croissant solaire, une légère auréole attribuable à la couronne. Mais cette auréole est trop peu étendue pour qu'on puisse distinguer les détails de sa structure.

4° Un spectroscope à trois prismes nous a permis d'obtenir le spectre de la partie de la chromosphère située entre deux grains de Baily, vers l'angle de position de 130°. La fente du spectroscope ayant été très largement ouverte, j'ai obtenu une série d'images monochromatiques de la chromosphère entre $\lambda 486$ et $\lambda 389$. Le nombre de ces images est considérable car, entre H et K, on en compte une quarantaine.

ASTRONOMIE. — *Mesures d'éclairement faites pendant l'éclipse du 17 avril 1912.* Note de MM. **R. Jouaust** et **P. de la Gorce**, transmise par M. Baillaud.

Nous avons cherché à relever l'éclairement produit par le soleil sur un plan horizontal à diverses époques de l'éclipse du 17 avril dernier.

Ces mesures ont été faites aux Clayes (S.-et-O.) à 130$^m$ d'altitude par 0° 21′ 9″, 8 de longitude ouest et 48° 49′ 13″ de latitude boréale. Ces renseignements géographiques nous ont été fournis par M. Boquet. Nous avons utilisé pour nos déterminations le photomètre Mascart du Laboratoire central d'Électricité, une lampe électrique, alimentée par une batterie d'accumulateurs transportable, servant d'étalon. Le réglage de cette lampe se faisait en maintenant constante l'intensité du courant la traversant. Les heures de lecture étaient évaluées sur un chronomètre de précision vérifié le jour même.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous, dans lequel les heures sont exprimées en temps légal et les éclairements en lux :

| Heures. | Éclairement (lux). |
|---|---|
| h m s | |
| 10.42.50,5 | 50000 |
| 55.15,5 | 50000 |
| 11. 0.50,5 | 45000 |
| 14.13,5 | 40000 |
| 20.40,5 | 38000 |
| 29.21,5 | 35000 |
| 38.50,5 | 28000 |
| 42.54,5 | 25000 |
| 46.51,5 | 22000 |
| 50. 7,5 | 17000 |
| 53.32,5 | 14000 |
| 56.25,5 | 10000 |
| 59. 0,0 | 7400 |
| 12. 0. 8,5 | 6200 |
| 0.43,5 | 5700 |
| 1.27,5 | 4800 |
| 2. 0,0 | 4100 |
| 2.22,5 | 3700 |
| 2.40,5 | 3300 |
| 3.14,5 | 2700 |
| 3.44,5 | 1900 |
| 4.27,5 | 1420 |

| Heures. | Éclairement (lux). |
|---|---|
| h m s<br>12.5.26,5 | 1200 |
| 6.30,5 | 1040 |
| 7.11,5 | 960 |
| 7.33,5 | 820 |
| 8. 5,5 | 780 |
| 8.30,5 | 520 |
| 8.50,5 | 380 |
| 9.55,5 | 16 |
| 11.15,5 | 480 |
| 12.19,5 | 790 |
| 12.50,5 | 1090 |
| 14.25,5 | 1740 |
| 15.23,5 | 2100 |
| 16.48,5 | 2850 |
| 18.28,5 | 3480 |
| 20.21,5 | 7000 |
| 22. 8,5 | 8000 |
| 24.35,5 | 10700 |
| 26.40,5 | 12300 |
| 29. 2,5 | 13500 |
| 31.52,5 | 25000 |
| 35.36,5 | 29500 |
| 40.17,0 | 35000 |
| 50.49,0 | 50000 |
| 1. 8.54,0 | 50000 |
| 17.24,0 | 50000 |

Il est intéressant de noter que la courbe qui traduit graphiquement ces mesures est dissymétrique par rapport à l'époque de la phase maximum et que l'éclairement croît plus vite qu'il ne décroît.

CINÉMATOGRAPHIE APPLIQUÉE. — *Enregistrement de l'éclipse de Soleil du 17 avril sur la portion espagnole de sa trajectoire.* Note de MM. **Fred Vlès** et **Jacques Carvallo**, présentée par M. le Prince Roland Bonaparte.

L'application de l'enregistrement cinématographique aux phénomènes astronomiques n'est pas chose inattendue : on sait que c'est précisément à l'Astronomie qu'on doit le principe dont est sorti le cinématographe (révolver de Janssen), et il est étrange qu'aucune application des méthodes perfectionnées actuelles n'ait encore été tentée jusqu'ici ; cependant l'in-

térêt d'une telle application n'est point passée inaperçue, comme le montrent les nombreuses tentatives, qui ont été faites simultanément sur des points très variés le 17 avril dernier.

Nous avons nous-mêmes, chargés de cette mission par le Ministère de l'Instruction publique, fait divers essais dans ce sens à proximité de la zone de totalité, à Cacabelos (Léon) (1).

Nous y avons disposé deux postes cinématographiques de caractéristiques différentes, dont les résultats devaient se compléter. Les deux postes ont été pourvus *d'enregistrements horaires* directs sur le film, obtenus en projetant sur un coin de la pellicule, au moyen d'un petit objectif latéral à court foyer et d'un prisme à réflexion totale, l'image très diminuée d'un chronomètre. Les deux appareils avaient en outre l'un et l'autre des diaphragmes-iris permettant de faire varier l'ouverture du système pendant l'évolution du phénomène.

I. Le premier appareil, fixe, était placé devant un héliostat. Objectif de $0^m,60$ de foyer. Un écran monochromatique jaune vert (Wratten n° 73 $\delta$), laissé à demeure pendant toute l'expérience, permettait d'éviter la surexposition et ne laissait impressionner la pellicule que par le bord solaire lui-même, indépendamment de tout phénomène lumineux annexe. Cet appareil, marchant à la vitesse moyenne de 15 images à la seconde, a commencé à fonctionner 3 minutes avant la totalité; il a eu malheureusement un accident qui l'a immobilisé au moment même de l'occultation maxima, de sorte que son film ne représente que la phase ascendante du phénomène.

II. Le deuxième appareil, mobile dans toutes les directions de l'espace sur un support approprié du type théodolite, était braqué à la main dans la direction du Soleil. Objectif de $0^m,50$ de foyer. Au moyen de cet appareil nous avons tenté :

$\alpha$. De prendre les contacts, à $\frac{f}{50}$, avec interposition d'un écran monochromatique vert (Wratten n° 74 $\varepsilon$), et à une vitesse de 50 images à la seconde;

$\beta$. De prendre la phase centrale du phénomène, sans aucun écran, avec une ouverture croissant jusqu'à $\frac{f}{10}$ et une vitesse plus réduite, par conséquent sans chercher à éviter la surexposition des régions où le bord solaire

---

(1) Notre poste était placé, à côté de celui de l'Observatoire de Madrid, au point géodésique $\varphi = 3^\circ 1' 40'', 5$ W de Madrid et $\lambda = 42^\circ 35' 53'', 0$ N (détermination d'une précédente Commission espagnole). Ce point s'est trouvé très légèrement au nord-ouest ($4^{km}$ environ) de la trajectoire de la centralité, qui, d'après les relevés du général Azcárate, a passé à Campo Naraya où le cône d'ombre avait moins de $700^m$ de large.

était à découvert, pour tâcher de saisir, soit la couronne, soit d'autres phénomènes lumineux trop faibles pour être enregistrés autrement. Nous avons effectivement recueilli sur le film une image de la couronne bordant en liséré tout l'hémisphère sud de la Lune, diverses protubérances de l'hémisphère sud, et aussi une série de traînées lumineuses assez semblables à celles décrites dans les *Instructions* de M. Bigourdan [1] et sur l'origine desquelles nous ne pouvons encore rien affirmer. Ces divers phénomènes ont échappé nécessairement à tous les appareils ayant fonctionné avec écran. Ce dernier film est parfaitement projetable et ne présente aucune trace de trépidations. Sa vitesse de prises de vues ayant été notablement supérieure à la vitesse usuelle de projection, il ralentit sensiblement à la projection la phase si courte (moins de 7 secondes à Cacabelos) comprise entre le deuxième et le troisième contacts [2].

GÉOMÉTRIE. — *Sur les réseaux isothermiques*. Note de M. **Tzitzéica.**

L'étude des solutions quadratiques d'une équation de Laplace à invariants égaux conduit, je l'ai fait voir, à une généralisation de la transformation $D_m$ d'une surface isothermique donnée par M. Darboux.

Je me propose maintenant de montrer que cette transformation $D_m$ de M. Darboux, ainsi généralisée, met en évidence un nouveau réseau isothermique, que l'on pourra considérer comme transformé du réseau initial par une transformation nouvelle. Nous désignerons par $T_m$ cette transformation, parce qu'elle se confond avec la transformation $T_m$ de M. Bianchi (*Annali di Matem.*, t. XII), dans le cas des surfaces isothermiques de notre espace.

A cet effet, je considère le système (10) de ma Note précédente (*Comptes rendus*, 5 février 1912), vérifié par les $n+2$ fonctions $\lambda$, $\mu$, $w_p$ ($p=1, 2, \ldots, n-2$), $\varphi$ et $\sigma$, à l'aide desquelles on définit une transformation $D_m$ généralisée.

---

(1) Bigourdan, *Les éclipses du Soleil*, p. 39. Gauthier-Villars, 1905.

(2) Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à S. A. le Prince Roland Bonaparte, qui a bien voulu subvenir à la plus grande part des frais de notre expédition, et à MM. les professeurs Y. Delage et François-Franck, ainsi qu'à notre collègue L. Chevroton, pour l'appui qu'ils ont bien voulu nous apporter et pour le matériel qu'ils ont eu la complaisance de nous confier.

Ce système admet $n+2$ solutions linéairement indépendantes

$$\lambda_i, \quad \mu_i, \quad w_p^i, \quad \varphi_i, \quad \sigma_i \qquad (i=1, 2, \ldots, n+2).$$

Entre deux solutions, distinctes ou non, il est facile de voir qu'on a la relation suivante

$$\lambda_i \lambda_k + \mu_i \mu_k + \sum_p w_p^i w_p^k - m(\varphi_i \sigma_k + \varphi_k \sigma_i) = a_{ik},$$

$a_{ik}$ étant une constante. Comme le système en question est linéaire, il admet, en même temps que les $n+2$ solutions précédentes, toute combinaison linéaire entre ces solutions. On peut alors profiter de cette propriété et choisir les constantes $a_{ik}$ de la manière suivante :

$$a_{11} = a_{22} = \ldots = a_{nn} = 1, \qquad a_{n+1,n+1} = a_{n+2,n+2} = 0,$$
$$a_{ik} = 0, \qquad \text{sauf} \qquad a_{n+1,n+2} = -1 \qquad (i \neq k).$$

On peut démontrer alors, à l'aide des formes quadratiques réciproques, qu'on a les relations

$$\sum_1^n \varphi_i^2 = 2\varphi_{n+1}\varphi_{n+2}, \qquad \sum \lambda_i^2 = 2\lambda_{n+1}\lambda_{n+2}, \qquad \sum \mu_i^2 = 2\mu_{n+1}\mu_{n+2} + 1,$$
$$\sum \lambda_i \varphi_i = \lambda_{n+1}\varphi_{n+2} + \lambda_{n+2}\varphi_{n+1}, \qquad \sum \mu_i \varphi_i = \mu_{n+1}\varphi_{n+2} + \mu_{n+2}\varphi_{n+1}, \qquad \ldots.$$

On en conclut aisément, à l'aide du système (10), que le point

$$x_1 = \frac{\varphi_1}{\varphi_{n+1}}, \qquad x_2 = \frac{\varphi_2}{\varphi_{n+1}}, \qquad \ldots, \qquad x_n = \frac{\varphi_n}{\varphi_{n+1}}$$

décrit un réseau isothermique et qu'on a

$$\sum dx_i^2 = \frac{e^{2\theta}}{\varphi_{n+1}^2}(du^2 + dv^2).$$

Je crois que cette méthode fera mieux comprendre l'origine de la transformation $T_m$ de M. Bianchi.

*Remarques.* — 1° Les transformations $D_m$ et $T_m$ peuvent se généraliser aussi en sens rétrograde et donnent alors des transformations intéressantes des réseaux isothermiques plans ou sphériques.

2° Parmi les résultats énoncés dans ma Note de janvier, ceux concernant le théorème de permutabilité de M. Bianchi pour les surfaces isothermiques, ont été trouvés antérieurement, par une autre méthode, par M. Demoulin dans ses recherches sur la transformation de Ribaucour.

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Sur les systèmes de Lagrange à paramètre principal.* Note de M. E. DELASSUS, présentée par M. Appell.

1. Un système S de $n$ équations différentielles ordinaires du second ordre déterminant les $n$ paramètres $a, b_1, \ldots, b_{n-1}$ en fonction de la variable $t$ sera dit *à paramètre principal a* s'il possède $n$ intégrales premières où les $b$ ne figurent que par leurs dérivées $b'$; l'élimination des $b'$ entre ces $n$ intégrales fournit alors *l'équation principale*

$$F(a, a', t) = 0,$$

qui donne l'intégration complète de S par quadratures chaque fois qu'elle est intégrable par quadratures. C'est, par exemple, ce qui arrive forcément quand les $n$ intégrales sont indépendantes du temps, car l'équation principale est alors de la forme

$$F(a, a') = 0.$$

2. *Si un système* S, *résolu par rapport aux dérivées secondes, est de la forme*

$$(S) \qquad \begin{cases} a'' = A(a', b', a, b, t) \\ b_i = B_i(a', b', a, b, t) \end{cases} \qquad (i = 1, 2 \ldots, n-1),$$

*les* A *et les* B *étant des formes quadratiques de* $a', b'_1, \ldots, b'_{n-1}$, *et est à paramètre principal au moyen de* $n-1$ *intégrales linéaires* $I_1, \ldots, I_{n-1}$ *et d'une intégrale* J *algébrique et entière par rapport aux* $a', b'$, *non linéaire et ne se réduisant pas à une intégrale linéaire en vertu des intégrales* I, *l'équation principale, algébrique et entière en* $a'$, *ne contient jamais de terme du premier degré si elle est indépendante du temps.*

Soit

$$f(a', b', a, t) = h,$$

l'intégrale J, $f$ étant un polynome entier de degré $m$ en $a', b', \ldots, b'_{n-1}$. En y transportant les $b'$ tirés des intégrales I et qui sont fonctions linéaires de $a'$, nous aurons l'équation principale

$$F(a', a, t) = h,$$

F étant un polynome entier de degré $m$ en $a'$. On en tire l'équation du second ordre

$$\frac{\partial F}{\partial a'} a'' + \frac{\partial F}{\partial a} a' + \frac{\partial F}{\partial t} = 0.$$

On montre que cette équation doit être identique à la première équation de S dans laquelle on aurait également remplacé les $b'$, ce qui lui aurait donné la forme

$$a'' = \alpha a'^2 + \beta a' + \gamma.$$

Il en résulte l'identité

$$\frac{\partial F}{\partial a'}(\alpha a'^2 + \beta a' + \gamma) + \frac{\partial F}{\partial a} a' + \frac{\partial F}{\partial t} = 0.$$

Introduisons l'hypothèse que l'équation principale ne contient pas $t$, l'identité se réduit à

$$\frac{\partial F}{\partial a'}(\alpha a'^2 + \beta a' + \gamma) = -\frac{\partial F}{\partial a} a',$$

qui montre que $\alpha\beta\gamma$ sont indépendants de $t$ et des $b$ et ensuite que $a'$ est en facteur dans le premier membre.

Ou bien $\frac{\partial F}{\partial a'}$ contient $a'$ en facteur, donc F n'a pas de terme en $a'$;

Ou bien $\gamma$ est nul; l'identité se réduit à

$$\frac{\partial F}{\partial a'}(\alpha a' + \beta) + \frac{\partial F}{\partial a} = 0,$$

elle admet visiblement une solution linéaire

$$\lambda a' + \mu,$$

indépendante de $t$ et des $b$, et F, qui en est également indépendante, est de la forme

$$F = \Phi(\lambda a' + \mu).$$

Il en résulte que, en vertu des intégrales I, l'intégrale J s'écrirait

$$\Phi(\lambda a' + \mu) = \text{const.},$$

c'est-à-dire se ramènerait à l'intégrale linéaire

$$\lambda a' + \mu = \text{const.}$$

3. Les équations de Lagrange du mouvement d'un système holonome soumis à des forces ne dépendant que de la position et des vitesses sont de la forme que nous venons de considérer, donc on peut leur appliquer la propriété précédente; en particulier :

*Si l'intégrale* J *est quadratique, l'équation principale, chaque fois qu'elle*

*sera indépendante du temps, sera de la forme simple*

$$a'^2 = F(a).$$

4. Convenons d'appeler *intégrale des forces vives* l'intégrale obtenue quand la combinaison des forces vives effectuée sur les équations de Lagrange donne une dérivée exacte et supposons, dans ce qui va suivre, que le système de Lagrange soit à paramètre principal au moyen de $n-1$ intégrales linéaires $I_1, \ldots, I_{n-1}$ et de l'intégrale J des forces vives. On peut alors démontrer les propriétés suivantes :

*L'équation principale ne peut être indépendante du temps que si les $n-1$ intégrales linéaires I résultent uniquement de combinaisons faites sur les $n-1$ équations de Lagrange qui correspondent aux paramètres b.*

*Si les forces ne dépendent que de la position et si les n intégrales $I_1, \ldots, I_{n-1}$, J sont indépendantes du temps, ce qui conduit forcément à une équation principale indépendante de t, les équations de Lagrange relatives aux b sont, telles qu'elles sont obtenues, des dérivées exactes, et il existe une fonction G quadratique par rapport aux dérivées, ne contenant ni t ni les b, au moyen de laquelle les équations de Lagrange peuvent s'écrire*

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial G}{\partial a'}\right) - \frac{\partial G}{\partial a} = 0$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial G}{\partial b_i}\right) = 0.$$

et mettent en évidence les $n$ intégrales sous la forme

$$G_2 - G_0 = h,$$

$$\frac{\partial G}{\partial b_i} = \text{const.}$$

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Modèles arithmétiques et analytiques de l'irréversibilité apparente.* Note de M. ÉMILE BOREL.

On sait que les explications mécaniques de l'irréversibilité apparente conduisent à considérer une fonction H, égale au signe près au logarithme de l'entropie, et dont les propriétés paraissent au premier abord paradoxales. Cette fonction est, *en général*, égale à son minimum et en un point où elle diffère de son minimum, elle présente *en général* un maximum. Il est aisé de construire des fonctions arithmétiques ayant des propriétés

analogues; je me bornerai à en indiquer un des exemples les plus simples; on se rendra compte aisément des modifications par lesquelles on se rapprocherait encore davantage de l'allure de la fonction H de Boltzmann.

Soit $x$ un nombre de $10^n$ chiffres, et $\alpha$ la valeur absolue de l'excès du nombre des chiffres pairs sur le nombre des chiffres impairs; si $\alpha$ est inférieur à $10^{n-1}$, on posera $y = \psi(x) = 0$; si $\alpha$ est compris entre $10^{n-1}\beta$ et $10^{n-1}(\beta + 1)$, $\beta$ étant un entier, on prendra $y = \beta$. La fonction $y$ est définie pour les valeurs entières de $x$ comprises entre 0 et $10^{10^n}$; on peut ramener, par un changement de variable linéaire sur $x$, cet intervalle à coïncider avec tout autre intervalle, $0 - 1$ par exemple; mais on obtient ainsi seulement une courbe discontinue en escalier. Voici comment on peut avoir une courbe continue. Soit $x$ un nombre compris entre 0 et 1, écrit sous forme de fraction décimale; soit $x_1$ le nombre entier formé par les $10^{n_1}$ chiffres qui suivent immédiatement la virgule, $x_2$ le nombre entier formé par les $10^{n_2}$ chiffres suivant ceux-ci, $x_3$ le nombre entier formé par les $10^{n_3}$ chiffres suivants, etc. Désignons par $y_k$ le nombre $\psi(x_k)$ qui correspond à l'entier $x_k$ suivant la règle précédemment expliquée; nous poserons

$$y = \varphi(x) = y_1 . 10^{-a_1} + y_2 . 10^{-a_2} + \ldots + y_k . 10^{-a_k} + \ldots.$$

Si les entiers fixés une fois pour toutes $n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots$; $a_1, a_2, \ldots, a_k, \ldots$ sont *convenablement choisis* (¹), cette fonction $y$ a les propriétés suivantes :

1° Elle est continue et n'admet pas de dérivée.

2° Elle est, *en général*, *minimum en général* et reste *en général* égale à son minimum [*en général* signifiant ici : 1° que l'ensemble des points où la fonction n'est pas *minimum en général* est de mesure nulle et 2° que si l'on entoure un point $x_0$ qui rend la fonction *minimum en général* d'un intervalle $x_1 x_2$ suffisamment petit, la mesure relative de l'ensemble des points de l'intervalle où la fonction n'est pas égale à ce minimum $\varphi(x_0)$ tend vers zéro avec l'intervalle, tandis qu'en tout autre point de l'intervalle la fonction est supérieure à $\varphi(x_0)$].

3° Tout point où la fonction n'est pas minimum peut être regardé comme un *maximum en général* (exception faite au plus pour une infinité dénombrable de points).

Les notions de *minimum en général* et de *maximum en général* s'éclair-

(¹) Ces entiers doivent être pris croissants avec l'indice $k$, les $a$ croissant moins vite que les $n$. Je préciserai le mode de croissance dans le Mémoire détaillé.

cissent si l'on introduit la notion que je crois nouvelle de *dérivée en moyenne*.

Une fonction $\varphi(x)$ admet *une dérivée en moyenne à droite* définie par la relation suivante, sous la condition que la limite existe :

$$D_M^d \varphi(x_0) = \lim_{x_1 = x_0} \frac{1}{x_1 - x_0} \int_{x_0}^{x_1} \frac{\varphi(x) - \varphi(x_0)}{x - x_0} dx \qquad (x_1 > x_0).$$

On définit de même la *dérivée en moyenne à gauche :*

$$D_M^g \varphi(x_0) = \lim_{x_2 = x_0} \frac{1}{x_0 - x_2} \int_{x_2}^{x_0} \frac{\varphi(x) - \varphi(x_2)}{x - x_2} dx \qquad (x_2 < x_0).$$

On peut dire alors que, pour la fonction $\varphi(x)$, les *dérivées en moyenne* sont nulles, sauf en un ensemble de mesure nulle. En presque tous les points où ces dérivées ne sont pas nulles, la dérivée à droite est $-\infty$ et la dérivée à gauche $+\infty$, ce qui caractérisera, par définition, un *maximum en général.*

Une fonction n'est certainement pas déterminée par la connaissance de ses *dérivées en moyenne*, du moins lorsque celles-ci sont fréquemment égales à $\pm\infty$. Il serait au moins nécessaire de connaître en outre, en ce cas, l'ordre d'infinitude et la partie principale de l'intégrale qui les définit en fonction de l'étendue de l'intervalle d'intégration.

Les exemples que je viens d'esquisser, et que je développerai avec d'autres dans un travail plus étendu, montrent qu'il est possible de donner des modèles analytiques continus des fonctions discontinues de la physique moléculaire. L'étude abstraite de ces modèles peut être faite indépendamment de toute considération physique et conduira certainement à des résultats intéressants au point de vue mathématique, peut-être à des suggestions utiles au point de vue physique (¹).

Cette méthode arithmétique et analytique pourra aussi être rapprochée de la méthode géométrique à laquelle j'ai consacré une Note récente (²).

---

(¹) J'utilise pour les démonstrations de cette Note la théorie des probabilités dénombrables que j'ai développée il y a quelques années (*Rend. di Palermo*, t. XXVII, 1909). A ce propos, je ferai observer que la démonstration donnée dans ce Mémoire, p. 248-251, pour un théorème fondamental, dans le cas des probabilités indépendantes, s'étend, dans des conditions très larges, au cas plus général *des probabilités non indépendantes*. Les objections faites récemment par M. Bernstein contre l'application de ce théorème à la théorie des fractions continues sont donc aisées à lever.

(²) *Comptes rendus*, 15 avril 1912. Je profite de l'occasion pour préciser et compléter en deux points cette dernière Note. Dans l'énoncé sur le *cube* à N dimensions,

PHYSIQUE. — *Sur l'apparition de nouvelles raies dans un tube de Geissler à brome placé dans un champ magnétique.* Note de M. G. Ribaud, présentée par M. J. Violle.

On a signalé depuis longtemps (Chautard, Van Aubel) (¹) les changements de coloration produits par un champ magnétique sur la lumière émise par des tubes de Geissler placés perpendiculairement au champ. Dans le cas du brome, pour lequel le phénomène est particulièrement net, la colonne positive d'abord violacée devient franchement verte sous l'influence du champ. Plus récemment, Berndt (²) constate simplement un renforcement du spectre, Zonta (³) publie des photographies comparatives qui montrent que l'effet du champ magnétique est analogue à celui d'une capacité.

Dans une première série d'essais sur le brome j'ai employé des tubes à électrodes extérieures, munis latéralement d'un petit récipient contenant du brome plongé dans un réfrigérant à température convenable. La décharge était obtenue au moyen d'une bobine de Rühmkorff avec Wehnelt. Pour rechercher si le changement de coloration est localisé dans le champ, j'ai utilisé un tube de $50^{cm}$ de long muni de deux étranglements identiques dans lesquels la décharge passe en série; l'un est placé dans le champ, l'autre en dehors du champ. Quand on établit le champ magnétique, le changement de coloration se produit à la fois dans les deux étranglements. Il faut donc conclure que l'effet du champ *est un effet secondaire dû à une modification du régime de décharge.*

Le changement de coloration, très net aux basses pressions, ne se manifeste plus pour des pressions dépassant $1^{cm}$ de mercure.

Pour étudier la modification produite par le champ magnétique dans le régime de décharge, j'ai pris un tube analogue aux précédents, mais muni d'électrodes en

la distance relative des plans perpendiculaires à une diagonale doit, pour que l'analogie avec la *sphère* soit complète, être mesurée en prenant cette diagonale comme unité. L'*ellipsoïde* non absolument irrégulier, tel que je l'ai défini, possède en outre la propriété suivante : *en général*, la distance du centre à la normale est *très petite;* cette propriété montre, peut-être plus nettement encore, combien un tel *ellipsoïde* est voisin d'une *sphère*.

(¹) Cotton, *Phénomène de Zeeman*, p. 30.

(²) Berndt, *Annalen der Physik*, t. VIII, 1902, p. 625-642.

(³) Zonta, *Nuovo Cimento*, t. VII, 1904, p. 321-333.

platine. La décharge est obtenue au moyen d'une batterie d'accumulateurs pouvant donner 10000 volts; une résistance convenable est placée en série dans le circuit. En l'absence de champ, l'étranglement vu au miroir tournant montre que la décharge est continue. Pour de très faibles valeurs du champ, l'étranglement présente au miroir tournant l'aspect d'une plage uniforme violacée sillonnée irrégulièrement de raies vertes très brillantes. Pour de plus grandes valeurs du champ, on obtient des raies brillantes sur fond complètement obscur; ces raies vont en s'espaçant et deviennent plus intenses à mesure que le champ augmente et, pour un champ magnétique suffisant, la décharge cesse. Il est bon de remarquer qu'un voltmètre placé aux bornes du tube indiquera un potentiel plus élevé que le potentiel effectif de décharge; une seule grandeur conserve un sens, c'est le potentiel explosif. Bien que, en raison des causes perturbatrices nombreuses (effluves entre le tube et l'électro-aimant), ce potentiel explosif soit difficile à déterminer de façon précise (¹), l'expérience montre nettement que le potentiel augmente très rapidement avec le champ magnétique.

La production du régime discontinu semble due à la cause suivante : pour un champ suffisant, la gaine positive étant soufflée contre la paroi, la décharge cesse. Dès lors, les différentes capacités situées dans le circuit (parois du tube au voisinage des électrodes) se chargent à un potentiel croissant; lorsque ce potentiel est devenu suffisant, il éclate une brusque étincelle entre les électrodes.

Si cette explication est exacte, une capacité en dérivation aux bornes du tube devra accentuer le phénomène.

En l'absence de champ magnétique, si la capacité est suffisante, la décharge est discontinue. Perkins (²) a déjà signalé ce fait, mais l'aspect de chacune des décharges est beaucoup plus complexe qu'il ne l'indique. Villard (³) a montré que la décharge d'un condensateur à travers un tube de Geissler présente l'aspect d'un trait initial fin, suivi d'une plage plus large.

J'ai retrouvé dans le cas du brome ce même résultat; pour certaines décharges on observe même une seconde plage encore plus large et plus affaiblie que la première. Si l'on produit un champ magnétique croissant, le trait initial finit par subsister seul. Chaque décharge présente dans le tube à vide l'aspect d'un filament sinueux qui n'est plus soufflé contre la paroi. On remarquera que ceci est en tous points analogue à la décharge à l'air libre dans un champ magnétique (soufflage magnétique de l'arc). En augmentant le débit moyen et diminuant la capacité, j'ai pu obtenir jusqu'à 20000 étincelles par seconde. La présence de la paroi rend le phénomène beaucoup plus régulier que dans le soufflage magnétique à l'air libre.

---

(¹) J'ai utilisé pour ces déterminations de potentiels explosifs un potentiomètre constitué par 10 mégohms construit sur les indications de M. Chaumont.

(²) Perkins, *Comptes rendus*, t. 148, 1909, p. 1389.

(³) Villard, *Journal de Physique*, 1908, p. 346.

En résumé, dans un tube de Geissler, *le champ magnétique transforme la décharge continue en une décharge discontinue plus ou moins condensée* [1]. La conclusion est la même, quel que soit le gaz situé à l'intérieur des tubes.

Les expériences précédentes m'ont permis de mettre en évidence, expérimentalement, le fait suivant, qu'il me paraît intéressant de signaler : Le potentiel explosif, dans le champ magnétique, est notablement abaissé si l'on place une forte capacité en dérivation aux bornes du tube. Ceci s'explique en remarquant que la décharge est d'autant plus courte, et par conséquent l'effet du champ magnétique d'autant moins marqué, que la quantité d'électricité qui peut être instantanément mise en jeu est plus grande. Les expériences récentes de Villard et Abraham [2] ont montré que, même en l'absence de champ magnétique, la nature de la source qui alimente la décharge influe déjà notablement sur la valeur du potentiel explosif.

## SPECTROSCOPIE. — *Structure de quelques bandes spectrales.* Note [3] de M. R. Fortrat, présentée par M. Deslandres.

Dans une Note précédente, j'ai étudié la structure des bandes telluriques A, B et $\alpha$. D'autres bandes présentent encore le même caractère : on peut énoncer la même règle pour la répartition de leurs raies, et elles contiennent aussi d'importantes perturbations liées à l'absence de une ou de deux raies voisines. Les bandes spectrales présentent souvent des perturbations : Deslandres, surtout, y a signalé des irrégularités, parfois accidentelles, mais le plus souvent liées à l'absence ou au dédoublement d'une raie, et il leur a attribué une grande importance, en particulier pour la recherche des bandes d'une même série dans un spectre de bandes. Dans les bandes dont je m'occupe ici, elles atteignent une grandeur inaccoutumée.

*Bande verte du carbone.* — Elle a été étudiée surtout par Thiele [4] et Leinen [5]. Sa tête est à $\lambda = 5165{,}296\,\text{Å}$ et les raies s'en éloignent vers le violet. Elle se compose de cinq séries enchevêtrées. Au voisinage de $\lambda = 5132\,\text{Å}$, manquent cinq raies appartenant respectivement aux cinq

(1) En utilisant le champ magnétique et une forte capacité en dérivation aux bornes du tube, on obtient de façon très commode une décharge fortement condensée dans un tube de Geissler.

(2) Villard et Abraham, *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 1286.

(3) Présentée dans la séance du 1er avril 1912.

(4) Thiele, *Astroph. Jour.*, t. VIII, 1898, p. 1.

(5) Leinen, *Zeitsch. für wiss. Phot.*, t. III, 1905, p. 137.

séries, tandis qu'au même endroit apparaît un groupe de raies serrées que Thiele et Leinen ont décrit comme une seconde tête. En réalité c'est une perturbation qui correspond à l'absence des raies régulières.

Thiele donne une formule excellente jusqu'aux raies de numéro d'ordre égal à environ ± 40. Sa formule, uniquement empirique, contient 8 constantes : pour la série la plus intense, elle donne une erreur quadratique moyenne très faible, de 0,033 Å, mais elle est moins bonne pour les autres séries. Avec une formule quadratique corrigée,

$$N = 25,45\,m^2 + 24,63\,m + 1935936 \qquad - 0,0006\,m^4,$$

on a une erreur quadratique moyenne de 0,11 Å.

Ce complexe de séries paraît ne pas faire partie d'un groupe.

*Bande des carbures d'hydrogène.* — La bande des carbures d'hydrogène ($\lambda \cong 4390$ Å) est beaucoup plus compliquée que les précédentes; de même que les trois bandes telluriques A, B, $\alpha$, elle contient une belle série de doublets. Le procédé graphique que j'ai indiqué montre que les deux groupes $\varepsilon$ et $\zeta$ distingués par Eder [1] ne forment en réalité qu'une seule bande. J'en donne une représentation où le groupe $\varepsilon$ est plus complet que dans le dessin de Eder : je n'y ai marqué que les raies les plus intéressantes, en séparant celles qui ont des numéros d'ordre positifs et négatifs : leur longueur sur le dessin est proportionnelle à leur intensité. A l'endroit où manquent deux raies, la perturbation se traduit en outre par une brusque augmentation de l'intensité, par un déplacement notable des raies et par l'apparition au début du groupe $\zeta$ d'un grand nombre de lignes reproduites dans le dessin de Eder et qui donnent au début de ce groupe l'aspect d'une tête de bande. La formule

$$N = 47\,m^2 + 90\,m + 2272000 \qquad - 6.10^{-7}\,m^6$$

représente les fréquences avec une erreur quadratique moyenne de 0,4 Å. Il manque les raies + 30 et − 31. Il existe une autre série très faible mélangée avec la série principale. Cette bande paraît ne pas faire partie d'un groupe.

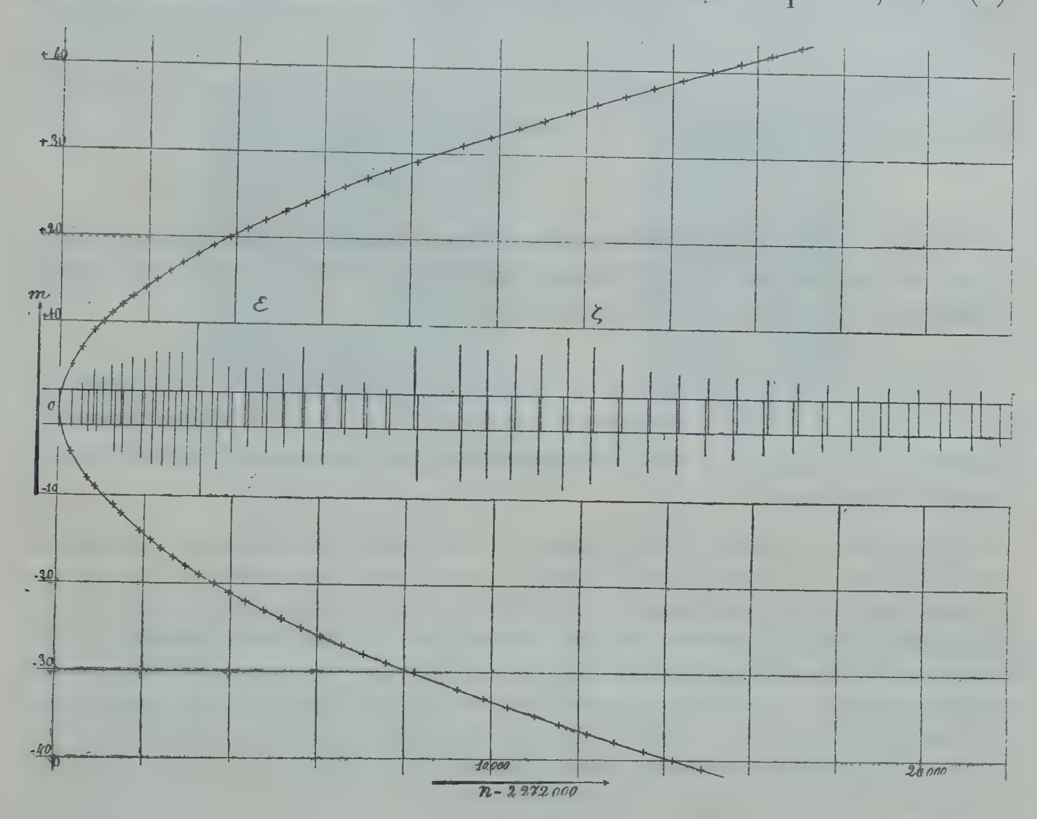
---

(1) Eder et Valenta, *Beiträge zur Photoch. u. Spectralanal.*, p. 347. — Kayser, *Handbuch*, 5, p. 231.

*Bandes de l'eau.* — Leurs têtes ont pour longueurs d'onde (¹) :

α) $\lambda = 3064$ Å, β) $\lambda = 2811$ Å, γ) $\lambda = 2608$ Å, δ) $\lambda = 2449$ Å.

Elles contiennent de belles séries de doublets, qui ont été rapprochées par Deslandres des séries similaires des bandes telluriques A, B, α (²).




En particulier, la bande α a été mesurée avec une grande exactitude par Meyerheim (³).

La construction graphique que j'ai indiquée réussit très bien : il n'est pas nécessaire de distinguer quatre groupements de raies. La tête a pour longueur d'onde $\lambda = 3063{,}86$ Å. On y rencontre aussi une importante perturbation qui rappelle tout à fait celle que j'ai signalée au début du groupe ζ des carbures d'hydrogène. Il est très probable que les mêmes

(¹) Eder, *Denkschrift Wien. Akad.*, 1890, p. 57.

(²) Deslandres, *Comptes rendus*, t. 50, 1885, p. 845.

(³) Meyerheim, *Zeitsch. für wiss. Phot.*, 2, 1904, p. 131.

caractères pourront se retrouver dans les trois autres bandes qui, photographiées à faible dispersion, présentent exactement le même aspect.

J'ai montré que l'introduction des nombres négatifs, due à Thiele pour le cas de la bande verte du carbone, donne des résultats remarquables dans d'autres bandes, en particulier dans les bandes d'absorption de l'oxygène atmosphérique dont l'édifice moléculaire est certainement entier. La loi approchée que j'ai indiquée correspond donc probablement à un caractère important de la vibration de la molécule, où les grosses perturbations que j'ai signalées doivent jouer un grand rôle.

PHYSIQUE. — *Sur la combustion gazeuse tourbillonnaire et sur son analogie avec les apparences des nébuleuses et des comètes.* Note de M. **Jean Meunier**, présentée par M. Bigourdan.

J'ai montré dans ce Volume (p. 700) que le jet enflammé d'un chalumeau, par suite de sa vitesse, provoque autour de lui une extinction dans la flamme qu'il frappe et y fait ainsi apparaître un vide obscur bordé par un bourrelet lumineux.

Ce bourrelet, vu de face, a pour génératrice une courbe plus ou moins ouverte; la particularité sur laquelle je veux insister, c'est qu'il présente, dans le sens de sa courbure génératrice, des *rayures* alternativement brillantes et obscures (*fig.* 1). Elles accompagnent la *flamme spirale*, visible dans la tranche du bourrelet, et ne forment qu'un phénomène avec elle. Si le jet du chalumeau atteint seulement la partie blanche éclairante de la flamme papillon, on ne les observe pas, le bourrelet se produit sans spirale et sans rayures; mais s'il atteint au contraire la partie obscure, spirale et rayures apparaissent très nettes. L'expérience doit être faite le plus possible à l'abri des courants d'air qui font vaciller la flamme et changent les points d'attaque du chalumeau. Voici l'explication que j'en puis fournir.

L'intérieur obscur d'une flamme ou *substratum,* ainsi que je l'ai exposé dans ma précédente Note, est entouré de la couche mince de la nappe d'allumage bleu pâle, jusqu'au niveau de la partie blanche; cette nappe d'allumage par le choc du jet du chalumeau *s'enroule* sur elle-même avec la partie intérieure obscure, absolument comme la crête d'une vague qui va se briser : le bourrelet lumineux n'est autre que l'apparence de cette vague gazeuse. Il est donc en réalité un rouleau formé par deux couches distinctes. Vu par sa tranche, il montre la spirale que j'ai décrite; vu de face, au contraire, on l'aperçoit avec les bandes ou rayures qui correspondent à chacune des spires, car la couche lumineuse extérieure est assez transparente pour laisser apparaître les bandes obscures. La figure 2 permet de se rendre compte du phénomène. L'apparition des bandes indique donc l'apparition de la spirale, et inversement. Quand le jet du chalumeau baisse vers la base de la flamme par suite d'un léger accroissement de pression,

les bandes et les spires se multiplient subitement, le diamètre de la spirale s'accroît et l'on aperçoit cinq ou six spires concentriques, de même le nombre des bandes est augmenté.

Je suis naturellement conduit à rapprocher ces diverses apparences de celles que certaines comètes présentent dans leurs transformations, qui s'observent, on le sait, surtout dans le voisinage du périhélie et suivant la

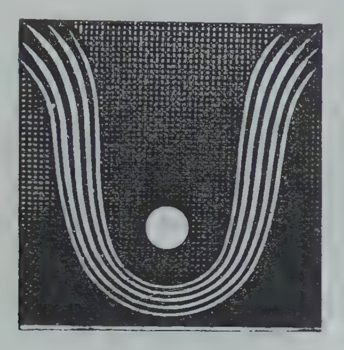


Fig. 1. — Bourrelet lumineux déterminé dans la flamme du gaz d'éclairage par un jet du même gaz obtenu au moyen d'un chalumeau (1).



Fig. 2. — Bourrelet vu de profil à sa partie inférieure. La partie large de la *spirale* est claire et estompée plus que ne le montre le dessin.

région traversée par l'astre. La plupart des comètes, qui demeurent éloignées du Soleil à une distance plus grande que le rayon de l'orbite terrestre, sont signalées comme des astres faibles sans appendice, entourées d'une nébulosité plus ou moins reconnaissable; celles qui s'en rapprochent davantage subissent des transformations qu'on peut classer en deux modalités correspondant à deux ordres de phénomènes de combustion gazeuse, laquelle est principalement régie par la loi essentielle des rapports du combustible au comburant. Il en est de même des protubérances solaires qui sont quiescentes ou explosives. Certaines comètes en effet se transforment progressivement, régulièrement, ce sont les comètes quiescentes; d'autres affectent une allure désordonnée, explosive; j'y ai déjà fait allusion (*Comptes rendus*, t. 153, p. 863); il y aura lieu d'y revenir, car certaines observations révèlent des propriétés appartenant à la flamme explosive. Je dois me borner aujourd'hui à l'examen rapide des comètes

(1) Le disque représente la flamme du chalumeau vue de face et suivant sa section agissante.

quiescentes, dont les transformations apparentes semblent s'harmoniser avec les phénomènes que je viens de décrire.

Elles sont constituées par un noyau brillant, entouré d'une chevelure arrondie et d'une queue généralement dirigée à l'opposé du Soleil, en sorte que la direction varie avec l'évolution de l'astre. Le noyau est petit par rapport au reste; si son éclat change, il reste uniforme dans son ensemble, tandis que l'éclat de la chevelure s'estompe, tout comme le bourrelet dans mon expérience.

Mais il y a plus, certaines comètes arrivent à montrer progressivement les rayures. Pour s'en convaincre, il suffit de jeter un coup d'œil sur la série de dessins de la comète de Daniel (1907 *d*) publiés par M. Esclangon (*Comptes rendus*, t. 146, p. 18). Les trop rares documents que j'ai ne me permettent pas de dire si les spires correspondantes ont été entrevues, parce que le bourrelet s'est présenté de face et non par la tranche; toutefois leur existence était probable, car les rayures ou queues partielles ont montré la même disposition et la même valeur de tons que dans la reproduction artificielle, avec une courbure progressive au sommet qu'on remarque aussi dans les rayures du bourrelet.

L'analogie ne se conçoit que si l'astre, constitué par le noyau proprement dit, pouvant être partie solide, partie gazeuse (dans mes expériences le jet est gazeux), pénètre en approchant du Soleil dans des milieux gazeux combustibles, qui fournissent la matière nécessaire au développement lumineux immense, en contraste avec la petitesse du noyau. Leur matière gazeuse, issue principalement du Soleil, s'en éloigne et trace ainsi la direction changeante de la queue, comme font les gaz de la flamme, et l'on conçoit par le même mécanisme l'élargissement, le rétrécissement ou la courbure du faisceau des queues. A défaut d'autre indication, remarquons que les gaz brûlés des flammes solaires doivent être réduits, c'est-à-dire retransformés en combustible et en comburant, par les rayons ultraviolets du Soleil, et fournir, après leur réduction, un milieu combustible.

L'examen spectrographique des comètes quiescentes révèle les principales bandes de Swan et du cyanogène (également bandes de combustion) [1] qui s'observent autour du noyau et « s'étendent un peu dans la queue ». C'est là précisément que doit se trouver la nappe d'allumage; le spectre de la queue est différent; la localisation du spectre de Swan, et la

---

[1] H. Chrétien, *Comète de Daniel* (*Comptes rendus*, t. 145, p. 550). — Lagrula et H. Chrétien, *Comètes de Kiess et de Brooks* (*Comptes rendus*, t. 153, p. 378 et 926).

production d'un spectre différent plus loin, est ce qui s'observe dans la flamme (*Comptes rendus*, t. 153, p. 863). Cela ne peut guère s'expliquer en invoquant un autre phénomène; la production de flamme conduit nécessairement à admettre l'existence d'un milieu combustible.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Valeur approchée du poids moléculaire du caoutchouc.* Note de M. **Paul Bary**, présentée par M. A. Haller.

On sait que le caoutchouc, comme tous les colloïdes, existe à un état élevé de polymérisation, mais on en ignore la valeur exacte. Le diisoprène ($C^{10}H^{16}$), qui est la molécule simple du caoutchouc, se combine à lui-même pour former des groupements sur l'importance desquels on n'a que peu de renseignements. La valeur du degré de polymérisation $n$ de la molécule $(C^{10}H^{16})^n$ varie suivant les auteurs de 8 ou 10 (Kondakof) [1] à 50 ou 60; ces dernières valeurs sont obtenues par l'étude des solutions de caoutchouc et j'ai montré [2] que les mesures faites sur les solutions colloïdales ne pouvaient conduire sûrement à la détermination du poids moléculaire et donnaient, sans doute, des nombres trop grands.

Si l'on envisage que l'hydrocarbure $(C^{10}H^{16})^n$ est très probablement formé par une chaîne de molécules $C^{10}H^{16}$ soudées ensemble par leurs liaisons éthyléniques, on voit que la molécule entière ne possède que deux doubles liaisons terminales, comme les molécules plus simples.

Dans le cas où l'on fait agir sur le caoutchouc un corps susceptible de fournir un composé d'addition, on conçoit que, si son action est assez lente, les doubles liaisons libres commenceront par se saturer; puis, pour une addition plus grande du nouveau corps, il sera nécessaire que la molécule $(C^{10}H^{16})^n$ se scinde en molécules plus petites, chaque rupture de la chaîne libérant deux doubles liaisons. Le soufre agit assez doucement sur le caoutchouc pour qu'on en puisse graduer les effets et s'en servir à cet usage.

Lorsque, dans un mélange de soufre et de caouchouc, convenablement chauffé sous pression, la quantité de soufre combiné est telle que toutes les doubles liaisons terminales ne sont pas saturées, le mélange contient des molécules de caoutchouc non vulcanisé et des molécules d'un sulfure de polyprène $(C^{10}H^{16})^nS^2$. Ce corps est insoluble à froid dans la benzine

(1) Kondakof, *Rev. Chimie pure et appl.*, 21 avril 1912.

(2) P. Bary, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1386.

alors que le caoutchouc $(C^{10}H^{16})^n$ est soluble; on peut donc assez aisément, sinon avec précision, déterminer s'il reste du caoutchouc libre dans le mélange en constatant si celui-ci est partiellement soluble. En augmentant, dans des expériences successives, la quantité de soufre combiné, on observe un moment où le caoutchouc devient entièrement insoluble à froid.

Le produit obtenu alors correspond en totalité à la formule $(C^{10}H^{16})^nS^2$, ou, au moins, à cette formule prise comme moyenne.

Or l'expérience montre que la plus faible vulcanisation du caoutchouc correspond à 2,5 pour 100 de soufre combiné; on a donc pour la valeur de $n$ :

$$n = \frac{97,5 \times 32 \times 2}{2,5 \times 136} = 18,4.$$

Ce nombre est en assez bon accord avec la formule donnée par O. Weber pour le plus bas des sulfures de polyprène : $C^{200}H^{320}S^2$, qui fournit la valeur $n = 20$.

Il est donc à peu près certain que le poids moléculaire du caoutchouc, à la température de la vulcanisation (140° C.), est voisin de $136 \times 20 = 2720$; il est, sans doute, plus élevé à la température ordinaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarque sur les Communications de M. Pierre Achalme : Du rôle des électrons interatomiques dans la catalyse et dans l'électrolyse* (1). Note de M. **N.-L. Müller** (de Berlin), présentée par M. Ch. Moureu.

M. P. Achalme a publié dernièrement (2) deux notes dans lesquelles, entre autres vues, il développe une idée que j'ai émise il y a déjà quelques années (3).

De ses équations chimiques, il résulte qu'une liaison chimique peut être le résultat de l'action d'un seul électron. M. Achalme admet donc que deux charges positives peuvent être neutralisées par un électron unique. Comme preuve, je rappellerai les formules suivantes de M. Achalme :

$$2\,\overset{+}{H} + e = H - H\,;\quad 2\,\overset{-}{Cl} - e = Cl - Cl.$$

Ce sont ces mêmes formules que j'ai déjà publiées dans mon travail.

(1) Traduit de l'allemand.

(2) *Comptes rendus*, t. 154, p. 352 et 647.

(3) *Jahrb. der Radioact. und Electronik*, t. V, p. 402.

Comme conséquence de semblables équations et d'autres considérations, je puis, de mon côté, conclure que l'électron possède une charge double de celle de l'ion H.

Si M. Achalme n'a pas tiré cette conséquence de ses équations, ces dernières montrent, d'elles-mêmes, qu'une semblable supposition pourrait être faite. Je prends donc la liberté d'indiquer, à cet effet, ma priorité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos de la Communication de M. N.-L. Müller.* Note de M. **P. Achalme**, présentée par M. Ch. Moureu.

La réclamation de priorité de M. Müller présente ceci de très particulier qu'elle ne porte ni sur les faits ni sur les conclusions énoncés dans mes Communications des 5 février et 4 mars 1912. M. Müller ne réclame en effet la priorité de ses recherches que pour les déductions que l'on pourrait tirer de mon travail au sujet de la grandeur de la charge de l'électron. Cette considération étant restée absolument en dehors de mon objectif et me semblant, du reste, de nature à ne pas être résolue aussi simplement que l'indique M. Müller, je ne cherche nullement à contester, du moins en ce qui me concerne, la priorité de M. Müller sur le point précis qui fait l'objet de sa note. Je me permettrai toutefois de faire remarquer que si l'hypothèse de M. Müller peut être déduite de mes considérations sur les électrons interatomiques, la réciproque n'est pas vraie, et que le travail de M. Müller ne constitue nullement une antériorité en ce qui concerne les conclusions réelles, et non possibles, de mes communications.

Du reste, dans le travail de M. Müller, le mot électron est pris dans son sens abstrait, c'est-à-dire représente le quantum minimal d'électricité connu. C'est là la signification qu'il donne au symbole $\varepsilon$ dans ses formules. Dans mes communications, au contraire, je me suis attaché à donner à l'électron la signification concrète, objective, d'une particule possédant une masse propre en même temps qu'une charge électrique déterminée. C'est ce composant universel de la matière que j'ai cherché, après Ramsay, à faire entrer dans les formules chimiques, avec cette *différence capitale* que, pour Ramsay et Stark, les électrons qui lient entre eux les atomes pour former les molécules font *partie intégrante des atomes eux-mêmes*, alors que, dans mon hypothèse, les électrons saturant les valences sont simplement *accolés aux atomes dont ils assurent la liaison sans faire partie de l'agrégat atomique proprement dit.*

Tels étaient le but et le sens de mes communications; il me suffit qu'il soit bien établi que la réclamation de priorité de M. Müller ne concerne en rien cette hypothèse, qui rend seule compte de la fragilité relative de l'édifice moléculaire par rapport à la solidité de l'édifice atomique.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la technique de la fabrication des poteries de terre cuite provenant de fouilles opérées dans la Susiane.* Note de M. **Albert Granger**, présentée par M. A. Haller.

Les poteries dont il s'agit font partie des objets rapportés par la mission Morgan; elles ont été mises à ma disposition par M. Pottier, conservateur de la céramique antique au Musée du Louvre.

J'ai pu examiner des poteries pour ainsi dire intactes ainsi que des débris et un échantillon d'argile locale.

*Poteries.* — Ces poteries appartiennent à deux types différents au point de vue de la fabrication; les unes sont façonnées à la main, tandis que les autres paraissent tournées.

Nous avons examiné trois petits vases appartenant à la première catégorie. En les regardant avec attention, on voit que l'habileté des ouvriers qui les façonnaient était assez diverse, si ces vases sont de la même époque.

Deux d'entre eux appartiennent à une fabrication très primitive. Ils sont faits avec une argile fine, marneuse. Le façonnage est très grossier, car on relève sur les vases des variations d'épaisseur notable. L'ouvrier n'a pris le soin de lisser ni l'extérieur ni l'intérieur. Au toucher, la surface est rugueuse. La pâte ne laisse voir aucun corps étranger ajouté à dessein comme dégraissant. La poterie a été faite avec l'argile telle qu'on la trouvait après un malaxage rudimentaire.

Le troisième vase présentait un aspect plus fini; de loin, il donnait l'apparence d'une pièce tournée, mais en l'examinant de plus près, on peut se rendre compte qu'il a dû être fait à la main sans le secours du tour par des gens plus exercés que les auteurs des poteries précédentes. L'extérieur est plus lisse et l'intérieur est plus uni que celui des vases précités. Néanmoins on n'y remarque pas le lissage de la surface externe que l'on voit sur les pièces tournées.

Les poteries que nous estimons avoir été confectionnées sur le tour sont également d'un travail primitif. Sur les pièces que j'ai eues à ma disposition, je ne vois pas trace de tournassage. Après l'ébauche, on s'est contenté de les laisser sécher, sans chercher à leur donner une surface plus lisse et plus régulière.

La matière première employée dans la confection de ces poteries était une marne argileuse assez ferrugineuse. Sur une poterie cuite, il est difficile de déterminer avec certitude la nature chimique de la matière première. J'ai pu me procurer un échantillon d'argile de même provenance que ces poteries. Cette terre servait à confectionner des tablettes sur lesquelles on écrivait.

L'attaque à l'acide sulfurique, après dosage de l'anhydride carbonique provenant du calcaire présent, m'a donné :

| | |
|---|---|
| Matière argileuse | 28,57 |
| Sable et débris rocheux | 27,10 |
| Calcaire | 37,58 |
| Humidité | 2,70 |
| Eau combinée | 4,05 |

Une semblable argile cuit au petit rouge avec une teinte jaunâtre prononcée; sa fusibilité est grande. J'ai pu constater, du reste, que tant cette argile que les poteries examinées fondaient au four à porcelaine dure (vers 1400°) en un verre brun, fortement ferrugineux.

Cette argile ne représente peut-être pas exactement l'argile employée dans la fabrication des poteries qui nous intéressent, mais je la donne comme un type des matières premières employées dans cette région et à cette époque par les potiers. La faible teneur en argile explique pourquoi on ne voit pas de traces de dégraissants dans la pâte.

La cuisson de ces poteries, autant qu'on peut le déduire de leur porosité, a été effectuée à une température qui n'a pas atteint 1000°. Je n'ai aucune idée du four qui a pu servir à la cuisson. Les ruines de ces fours étaient dans un tel état de délabrement qu'il n'a pas été possible de les reconstituer.

*Débris de poteries.* — Ces débris appartiennent à des vases ornés de dessins noirs de forme géométrique.

Les débris des vases dits *de la première période* proviennent de vases assez élancés de forme et assez finis parfois pour permettre de croire qu'ils ont pu être tournés. Les dessins noirs ont de l'épaisseur et du brillant; ils donnent l'impression d'un colorant posé avec un fondant. Je n'ai pas réussi à détacher cette matière noire sans entraîner avec elle des fragments considérables du vase. J'ai dû me borner alors à ne chercher que les éléments constitutifs, sans chercher à les doser. J'ai trouvé du fer en quantité abondante, accompagné d'un peu de manganèse. Ces résultats concordent avec ceux indiqués par M. Foster (¹) en analysant des poteries grecques. Le colorant

(¹) *Journal of the american chemical Society*, t. XXXII, 1910, p. 1259.

est constitué par un oxyde de fer manganésifère naturel. Le fondant n'est pas un fondant plombeux, c'est un fondant alcalin renfermant très vraisemblablement de la chaux et de la soude combinées sous forme de silicate.

On trouve des dessins mats sur les vases dits *de la deuxième période*. Ces dessins sont obtenus en posant simplement le colorant au pinceau, sans fondant, sur la poterie crue. Au feu, le ton noir s'est développé sans prendre de glacé. Les poteries qui portent ces dessins sont inférieures aux précédentes comme technique, et pourtant, d'après les archéologues, elles leur sont postérieures. Ceci indiquerait alors que les poteries de la deuxième période auraient été fabriquées par un autre peuple que les autres, absolument ignorant de leurs procédés techniques.

L'examen chimique et pyrométrique m'a montré que les matières premières employées étaient du même ordre.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le rôle de la valence dans la stabilité des combinaisons métalliques binaires*. Note de M. **Camille Matignon**, présentée par M. Le Chatelier.

Considérons les combinaisons solides formées par un métal réfractaire M avec les métalloïdes gazeux, hydrogène, oxygène et azote. Ces combinaisons, si le métal M est divalent, auront généralement les formules suivantes :

$$MH^2, \quad MO, \quad M^3Az^2.$$

Soient $q_1$, $q_2$, $q_3$ les quantités de chaleur mises eu jeu quand un atome de métal s'unit avec l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote :

$$M + H^2 = MH^2 + q_1,$$
$$M + O = MO + q_2,$$
$$M + \frac{2}{3}Az = \frac{1}{3}M^3Az^2 + q_3.$$

Supposons que les combinaisons binaires, comme le métal lui-même, restent solides dans un intervalle de température étendu et examinons la stabilité de ces combinaisons. *A priori*, elles sont susceptibles de se décomposer en donnant un solide et un gaz et, si la température de dissociation commençante n'est pas trop élevée, la température absolue à laquelle la pression de dissociation atteindra l'atmosphère sera peu éloignée de la quantité T

définie par la relation $\frac{Q}{T} = 0^{Cal},032$, Q étant la chaleur de formation du composé à partir d'une molécule gazeuse.

Si la température T est très grande, la relation précédente fournit une valeur qui s'écarte en général davantage de la valeur réelle.

En rapportant les chaleurs de formation à une molécule du gaz générateur, comme l'application de la formule précédente l'impose, nous aurons :

$$\begin{aligned} M + H^2 &= MH^2 + q_1, \\ 2M + O^2 &= 2MO + 2q_2, \\ 3M + Az^2 &= M^3Az^2 + 3q_3. \end{aligned}$$

Les trois combinaisons précédentes auront donc des stabilités comparables si les chaleurs de réaction $q_1$, $2q_2$, $3q_3$ sont du même ordre de grandeur, à condition bien entendu que le métal et la combinaison restent solides au moment de la dissociation. Il en résulte cette conséquence importante : les éléments métalloïdes gazeux forment avec les métaux des composés de stabilité comparable, quand ils s'unissent à un même poids du métal, en dégageant des quantités de chaleur qui sont en raison inverse de leurs valences. L'hydrogène doit dégager trois fois plus de chaleur que l'azote pour fournir un hydrure de stabilité comparable à celle de l'azoture, deux fois plus que l'oxygène, pour que l'hydrure et l'oxyde aient des résistances du même ordre à l'action dissociante de la chaleur.

On s'explique ainsi pourquoi les hydrures métalliques connus, dont les chaleurs de formation sont cependant assez élevées, sont des corps instables; les azotures, au contraire, sont des corps généralement très stables.

Par exemple, $1^{at}$ de calcium dégage $46^{cal},2$ ou $37^{cal},0$ en s'unissant avec l'hydrogène ou l'azote, et cependant l'hydrure se dissocie déjà à 600° tandis que l'azoture est stable à 1200° et au delà.

En résumé, il résulte des considérations précédentes que la valence joue un rôle capital dans la stabilité des combinaisons binaires formées par les métaux et les métalloïdes gazeux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de l'acide iodique en vue du dosage de l'oxyde de carbone.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'oxydation de l'oxyde de carbone par l'acide iodique avec mise en liberté d'iode, appliquée d'abord à la recherche qualitative de ce gaz dans l'air, a été utilisée pour la première fois dans un but quantitatif (détermination de $CO^2$ produit) par le professeur A. Gautier. Plus tard, en 1898 (1), j'ai proposé le dosage de l'iode, d'une très grande sensibilité, en vue de la recherche également quantitative de traces d'oxyde de carbone dans l'air et c'est ainsi qu'ont opéré les expérimentateurs qui m'ont suivi et notamment MM. Albert Lévy et Pécoul. L'appareil de ces auteurs et le dosage de l'iode ne diffèrent pas sensiblement de ceux que j'ai fait connaître : l'appareil a été mis sous une forme portative, l'arrêt de l'iode a été obtenu par le chloroforme en lieu et place de la potasse que j'avais indiquée (2).

Cette méthode ne peut conduire à des résultats précis que si l'acide iodique employé présente un degré suffisant de pureté et ne libère pas de l'iode d'une façon indéfinie, même avec de l'air pur. On comprend alors l'intérêt qui s'attache à l'obtention simple, rapide, d'un acide iodique remplissant cette condition essentielle. C'est là le but du présent travail; j'ajoute que la préparation de l'acide iodique offre en elle-même un réel intérêt comme en témoignent les travaux de Marcel Guichard (*Comptes rendus*, t. 148, 1909, p. 923), de V. Auger (*Comptes rendus*, t. 152, 1910, p. 712), de G.-P. Baxter et G.-S. Tilley (*J. of the Amer. ch. Soc.*, t. XXXI, 1909, p. 201-221).

*Préparation de l'acide iodique.* — J'ai employé la méthode ancienne de Stas (3) d'attaque de l'iode par l'acide nitrique qui, jusqu'ici, du fait des travaux de Stas lui-même, a toujours été considérée comme longue, pénible

(1) Maurice Nicloux, *Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air même à l'état de traces* (*Comptes rendus*, t. 126, 1898, p. 746 et *Annales de Chimie et de Physique*, 1898, 7e série, t. XIV, p. 565-575. On trouvera, dans ce Mémoire, la bibliographie).

(2) *Comptes rendus*, t. 140, 1905, p. 98; *La Nature*, 28 octobre 1905, p. 337.

(3) J.-S. Stas, *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leur rapports mutuels.* 1 vol. in-4°, 311 pages. Bruxelles, M. Hayez, éditeur; 1865. Voir page 116 : *Préparation de l'acide iodique.*

et donnant de fort mauvais rendements. Aucun de ces reproches n'est justifié par l'emploi de la technique suivante :

*Technique.* — Dans un ballon de $150^{cm^3}$, on introduit $70^{cm^3}$ d'acide nitrique fumant, pur, de densité 1,515-1,520, soit $100^g$ environ d'acide $NO^3H$, et on le plonge à moitié dans un bain-marie d'une température de 78°-80°, telle que celle de l'acide atteigne 70°-73° (1). On ajoute alors, par petites fractions de $0^g,5$ environ, et en agitant de temps en temps, $15^g$ d'iode bi-sublimé pulvérisé; l'oxydation a lieu immédiatement avec dégagement abondant de vapeurs rutilantes. L'iode entièrement introduit, ce qui a demandé 30 à 45 minutes, on élève lentement la température de l'acide jusque vers 80°-85° et l'on attend que le dégagement de vapeurs nitreuses ait à peu près complètement cessé, ce qui demande à nouveau 30 à 45 minutes. A ce moment l'iode a disparu et a fait place à une poudre blanchâtre, fine, dense, surmontée d'un liquide rougeâtre : c'est l'acide iodique pratiquement insoluble dans l'acide nitrique qui le baigne (2), celui-ci est éliminé, pour la plus grande partie, par décantation et jeté.

L'acide iodique, imprégné d'acide nitrique, est dissous dans $50^{cm^3}$ d'eau distillée chaude et transvasé dans une fiole conique. On fait bouillir, il se dégage d'abord des vapeurs violettes d'iode, provenant très vraisemblablement de la décomposition d'un peu de peroxyde d'iode mélangé à l'acide iodique, puis le liquide se décolore. On continue l'ébullition et à un moment donné, lorsque le volume est très fortement réduit, on voit la liqueur blanchir, devenir laiteuse, l'ébullition changer de caractère, en même temps que se produit une précipitation en masse d'acide iodique cristallisé qui tapisse en un instant tout le fond de la fiole conique. On retire du feu, on laisse refroidir et l'on jette à nouveau le liquide nitrique qui accompagne les cristaux.

L'acide iodique est dissous à chaud dans $10^{cm^3}$ d'eau et transvasé dans une petite capsule de porcelaine; on évapore doucement à feu nu tant qu'il reste de l'eau, puis à sec, sur un petit bain de sable à 175°-200°, en remuant constamment dès que la masse est à peu près exempte d'eau : ce qui reste d'acide nitrique s'élimine ainsi; pour en faire disparaître les dernières traces, on redissout la poudre sèche dans $7^{cm^3}$ d'eau, on évapore à sec, on répète enfin cette opération une seconde fois. Si l'acide, qui se présente alors sous forme blanchâtre, doit être utilisé en vue du dosage de l'oxyde de carbone, on l'introduit immédiatement dans un tube en U qu'on scelle à la lampe et on l'immerge dans un bain d'huile à 180°-190°; après le passage de quelques litres d'air pur, il ne fournit plus d'iode ou du moins des quantités plus petites que $0^{mg},01$ pour $2^l$ d'air.

*Rendement.* — D'après la réaction

$$10\,NO^3H + I^2 = 2\,IO^3H + 10\,NO^2 + 4\,H^2O,$$

il faut, pour oxyder $15^g$ d'iode, employer $37^g,2$ d'acide nitrique (j'indique $100^g$, soit

(1) Au-dessous de 70°, l'iode est à peine attaqué, vers 80°, on distille de l'acide.

(2) Cette insolubilité a été bien étudiée par Guichard (*Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, 1909, p. 722-727).

2,68 fois plus) et l'on doit obtenir $20^g,75$ d'acide iodique $IO^3H$. Or, la préparation, telle qu'elle vient d'être décrite, fournit $17^g,5$ du produit final, soit 84,2 pour 100 (en récupérant ce qui reste dans l'acide nitrique éliminé on pourrait en obtenir au total $19^g,27$, soit 92,8 pour 100), c'est dire que le rendement est très satisfaisant.

Pourquoi ces résultats diffèrent-ils si considérablement de ceux de Stas qui indique un rendement de 18 pour 100 de la quantité théorique d'acide iodique, et cela, en employant 4 fois la quantité nécessaire d'acide nitrique? A n'en pas douter, c'est dans la concentration de l'acide employé pour l'attaque qu'il faut rechercher les raisons de cette différence : en effet, au-dessous d'une densité de 1,480, l'acide nitrique n'attaque plus l'iode, comme le montrent les deux séries d'expériences suivantes :

*Première série.* — On attaque, dans les conditions décrites, une même quantité d'iode ($1^g,5$) par un grand excès d'acide (5 fois la quantité théorique) mais de concentration différente : avec un acide de densité 1,506 l'attaque est complète, de 1,496 faible, de 1,483 nulle ou à peu près; or, ce dernier acide marque 47° B., contient 86 à 87 pour 100 d'acide $NO^3H$; il est encore très fumant.

*Deuxième série.* — On attaque un même poids d'iode, $15^g$, par des quantités variables, de $45^g$ à $100^g$, d'acide nitrique de densité 1,518 à 15°. Cet acide se dilue au fur et à mesure de l'oxydation du fait d'une formation d'eau concomitante, et, avec $45^g$, $50^g$ ou $75^g$, quantités cependant suffisantes, *théoriquement*, la réaction néanmoins s'arrête d'elle-même laissant un excès d'iode non attaqué; or, à ce moment, la densité de l'acide résiduel est d'environ 1,480, ce qui concorde avec la première série d'expériences. Réciproquement, si l'acide est en quantité suffisante, $100^g$ par exemple, la densité de l'acide résiduel atteint 1,490 et l'iode est entièrement oxydé.

De ces expériences on peut conclure que l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique de concentration convenable ($d = 1,515$ à $1,520$) ne présente aucune difficulté, elle fournit de l'acide iodique avec de très bons rendements et, ainsi préparé, cet acide convient particulièrement bien au dosage de traces d'oxyde de carbone dans l'air.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse des cyclanols par voie humide au moyen de l'acide sulfurique; préparation des cyclènes.* Note de M. **J.-B. Senderens**, présentée par M. Georges Lemoine.

Les cyclanols étant des alcools secondaires et ayant, par ailleurs, un point d'ébullition élevé, il était à présumer que leur déshydratation s'effectuerait aisément par la méthode catalytique, exposée dans ma dernière Communication (¹), et conduirait à une préparation facile des cyclènes.

(¹) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, 18 mars 1912, p. 777.

*Tétrahydrobenzène* (hexanaphtylène, cyclohexène) $C^6H^{10}$. — Pour préparer ce carbure qui bout à 83°, il suffit de distiller, dans un ballon muni d'un tube Vigreux, du cyclohexanol auquel on a ajouté 3 à 4 pour 100, en volume, de $SO^4H^2$. On arrête la distillation lorsque, dans le ballon, apparaissent des fumées blanches accompagnées d'une odeur de gaz sulfureux. Le liquide recueilli se partage en deux couches : une couche inférieure aqueuse au-dessus de laquelle surnage le cyclohexène brut. En opérant avec 100g de cyclohexanol, j'ai obtenu en 45 minutes :

| | |
|---|---|
| Couche aqueuse............ | 16g |
| Cyclohexène brut........... | 76g |

Le cyclohexène brut, lavé à la potasse diluée pour enlever des traces de $SO^2$ et séché ensuite sur le chlorure de calcium, a fourni 73g de cyclène pur. Le rendement correspondrait aux 89 pour 100 de la théorie et serait inférieur à celui que fournit la déshydratation catalytique du cyclohexanol par voie sèche, telle que je l'ai indiquée (1). Mais ce désavantage se trouve, pour une bonne partie, compensé par la facilité et la rapidité de la catalyse humide qui permet, avec un simple ballon et un chauffage insignifiant, de préparer, dans 1 heure, une centaine de grammes de cyclohexène.

*Tétrahydrotoluènes* (heptanaphtylènes, méthylcyclohexènes) $C^7H^{12}$. — Si l'on se reporte aux formules développées des trois méthylcyclohexanols, ortho, méta, para, on voit que l'*ortho* peut donner, par déshydratation, deux tétrahydrotoluènes ou méthylcyclohexènes isomères, selon que la double liaison se trouve en $\Delta_1$ ou en $\Delta_2$. De même, le *méta* pourra fournir les deux méthylcyclohexènes $\Delta_2$ et $\Delta_3$. Avec le *para*, au contraire, la double liaison sera toujours en $\Delta_3$, et l'on n'aura qu'un seul cyclène.

La déshydratation catalytique des trois méthylcyclohexanols par voie sèche avait confirmé ces prévisions de la théorie (2). Leur catalyse par voie humide a donné les mêmes résultats.

En employant toujours la même dose de $SO^4H^2$ (3 à à 4 pour 100 en volume), le *paraméthylcyclohexanol*, distillé dans l'appareil déjà décrit, a fourni un liquide qui, séparé de la couche d'eau et séché sur le chlorure de calcium, est passé tout entier de 102°,5 à 103°,5. C'est le *méthylcyclohexène* $\Delta_3$.

Dans les mêmes conditions, le *métaméthylcyclohexanol* a donné un liquide que j'ai séparé en deux fractions : l'une qui distillait de 102° à 103° (méthylcyclohexène $\Delta_3$); l'autre qui est passée de 104° à 106° (méthylcyclohexène $\Delta_2$).

Enfin, l'*orthométhylcyclohexanol* a fourni, par sa déshydratation, un liquide qui s'est fractionné en trois parties : une moitié distillant de 104° à 106° et correspondant au méthylcyclohexène $\Delta_2$; un tiers qui a distillé de 106° à 108° (méthylcyclohexène $\Delta_1$); et enfin une petite portion qui a toujours passé au-dessous de 100°, surtout de 90° à 94°, et que j'ai considérée comme dérivant de l'isomérie cis et trans.

*Tétrahydroxylènes*. — Les expériences ont été faites avec le diméthylcyclohexanol-1.3.4, dont la formule développée montre que la déshydratation peut donner lieu

(1) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. 144, p. 1110, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XXV, p. 499.

(2) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. I, 1907, p. 687.

aux deux tétrahydroxylènes ou diméthylcyclohexènes $\Delta_3$ et $\Delta_4$. La catalyse de ce cyclanol par $SO^4H^2$ a fourni un liquide qui, à la suite de plusieurs distillations fractionnées, s'est partagé en une portion qui bout de 103° à 104°, et une autre qui passe de 122° à 124°, comme dans la catalyse par voie sèche (¹).

*Menthène.* — La transformation du menthol ordinaire en menthène a été réalisée au moyen de divers corps dont l'avidité pour l'eau servait à expliquer la déshydratation du menthol. Avec l'acide sulfurique concentré, Bekmann n'avait obtenu que peu de menthène, mais un produit à point d'ébullition élevé (²). En chauffant, au contraire, le menthol pendant 6 heures, entre 60° et 100°, avec l'acide sulfurique étendu de 2$^{vol}$ d'eau, et, par une agitation continue, Konovalof avait recueilli du menthène droit (91 pour 100 du rendement théorique) (³).

Dans ce dernier cas, il était difficile d'attribuer la production du menthène à une simple absorption d'eau par l'acide sulfurique ainsi dilué. Les faits précédemment exposés me portaient au contraire à penser qu'il y avait une action catalytique. L'acide sulfurique s'est, en effet, révélé comme un catalyseur remarquable pour déshydrater le menthol. Il suffit de distiller directement le menthol avec 1 à 2 pour 100 en volume de $SO^4H^2$ pour recueillir un menthène qui, séparé de la couche d'eau et séché sur le chlorure de calcium après lavage à la potasse diluée, passe tout entier de 165° à 168°, avec les mêmes rendements que dans la catalyse par voie sèche (⁴). On arrive au même résultat en substituant, à $SO^4H^2$ concentré, 4 à 5 pour 100 du même acide étendu de 2$^{vol}$ d'eau, ce qui achève de montrer que la déshydratation du menthol par l'acide sulfurique est bien une réaction catalytique.

J'ai pu également constater que le bisulfate de potassium et l'acide borique sont des catalyseurs déshydratants du menthol, mais beaucoup plus faibles que $SO^4H^2$. Quant au sulfate d'alumine anhydre, qui catalyse si bien le menthol par voie sèche, il n'a donné par voie humide que des quantités insignifiantes de menthène.

---

(¹) J.-B. Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, avril 1912, p. 503.
(²) Bekmann, *Ann. Chem.*, t. CCL, p. 358.
(³) Konovalof, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. XXXII, p. 76.
(⁴) J.-B. Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, avril 1912, p. 504.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles classes de composés oxyluminescents.* Note de M. MARCEL DELÉPINE, présentée par M. A. Haller.

Dans de précédentes Notes [1] j'ai fait connaître un grand nombre de composés sulfurés oxyluminescents, c'est-à-dire présentant la curieuse propriété de luire spontanément à l'air dans l'obscurité, à la température ordinaire, par suite d'un phénomène d'oxydation.

Ces composés sulfurés, de fonctions relativement variées : éthers du type xanthique, sulfo-éthers-sels, éthers chlorosulfocarboniques, sulfocarboniques et sulfocarbamiques, possèdent un groupement commun $S=C\begin{matrix}/\\ \backslash O\end{matrix}$. Le dichloro-sulfure de carbone $S=CCl^2$ qui ne possède pas ce groupement est aussi très fortement oxyluminescent. Cette dernière constatation réduit, en quelque sorte, le groupement strictement nécessaire à $S:C\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix}$ ; on peut encore simplifier.

En effet, d'un côté, ce que nous appelons ordinairement double liaison est bien plutôt une liaison simple avec affinités libres, $-S-C\begin{matrix}/\\ -\\ \backslash\end{matrix}$ au lieu de $S=C\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix}$ ; d'un autre côté, le soufre est un élément essentiellement autocombustible, puisque, d'après H. Moissan [2], il s'oxyde dès la température ordinaire, et que, d'après Joubert [3] et Heumann [4], il devient phosphorescent dès que la température (180° à 200°) permet une émission suffisante de vapeurs. Nous concevons donc que l'oxyluminescence puisse se manifester chez les composés organiques sulfurés qui offrent à l'oxygène de l'air du soufre à demi-combiné et qui, grâce à la nature du reste de la molécule, émettent des vapeurs suffisantes dès la température ordinaire. Ce reste de molécule n'apparaît alors que comme une sorte de support d'un rôle secondaire.

La légitimité de ces déductions s'est trouvée remarquablement confirmée

---

(1) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. **150**, 1910, p. 876 et 1607; *Ibid.*, t. **153**, 1911, p. 279.

(2) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. **137**, 1903, p. 547.

(3) JOUBERT, *Comptes rendus*, t. **78**, 1874, p. 1853.

(4) K. HEUMANN, *D. chem. G.*, t. XVI, 1883, p. 139.

par l'existence de l'oxyluminescence dans des composés sulfurés où le carbone est remplacé par du phosphore, où $S = C\langle$ est remplacé par $S = P\leqslant$. En effet, j'ai constaté cette oxyluminescence, à la température ordinaire, dans les composés suivants qui sont des liquides :

| | |
|---|---|
| $S : PCl^3$ ............... | Trichlorosulfure de phosphore |
| $S : PCl^2(OCH^3)$........ | Méthoxydichlorosulfure de phosphore |
| $S : PCl^2(OC^2H^5)$....... | Éthoxydichlorosulfure de phosphore |
| $S : PCl^2(OC^3H^7_n)$...... | *n*-propyloxydichlorosulfure de phosphore |
| $S : P(OCH^3)^3$.......... | Sulfophosphate triméthylique |
| $S : P(OC^2H^5)^3$......... | Sulfophosphate triéthylique |
| $S : PCl^2(C^2H^5)$......... | Dichlorosulfoéthylphosphine |

et il est probable qu'on pourrait aussi l'observer chez quelques-uns de leurs homologues immédiats. En outre, la sulfotriéthylphosphine $S : P(C^2H^5)^3$, qui est solide, remplit l'air de fumées blanches, phosphorescentes, si on la chauffe légèrement (au-dessous de 70°); lorsqu'on échauffe sa solution aqueuse, on voit de même tout à coup s'opacifier l'air qui se trouve au-dessus de la solution.

L'oxyluminescence, déjà faible dans $S : PCl^2(OC^3H^7_n)$, ne peut plus être observée dans l'homologue isoamylique $S : PCl^2(OC^5H^{11}_i)$. Elle ne l'a pas été non plus dans les substances suivantes : $S = PBr^3$ ; $S = PCl(OCH^3)^2$ ; $S = P(OCH^3)^2(SCH^3)$ (ce dernier corps a été préparé avec $P^2S^5$ et $CH^3.OH$).

Presque toutes les substances que je viens de citer étaient connues (1); quelques-unes ont été manipulées bien des fois par des chimistes différents sans que leur oxyluminescence ait été observée. Dernièrement même, MM. Emmett et Jones (2) ont fait des recherches avec le sulfophosphate triméthylique dont la propriété de fumer à l'air en répandant une odeur d'ozone avait été signalée par M. Pistschimuka (3); bien qu'ils l'aient cherchée, ils n'ont pu constater la phosphorescence des vapeurs de

(1) Je dois ici remercier très vivement M. le professeur A. Michaelis qui a bien voulu mettre à ma disposition un peu du composé $PCl^2(OC^2H^5)$, de préparation fort laborieuse, qu'il avait découvert en 1880 (*D. chem. G.*, t. XIII, p. 2174); ce composé se sulfure aisément à 120°-125°, comme l'a indiqué Fr. Guichard (*Ibid.*, t. XXXII, 1899, p. 1572) pour se transformer en $S : PCl^2(C^2H^5)$.

(2) W.-G. Emmett et H.-O. Jones, *Chem. Soc.*, t. XCIX, 1911, p. 713.

(3) P. Pistschimuka, *D. chem. G.*, t. XLI, 1908, p. 3854.

ce composé. C'est qu'il faut, pour faire ces expériences, quelques précautions bien élémentaires sans doute, mais nécessaires, sur lesquelles je reviendrai ultérieurement.

Par contre, la phosphorescence se trouve singulièrement exaltée dans le trifluorosulfure de phosphore $S = PF^3$. D'après MM. Thorpe et Rodger (¹) qui l'ont découvert, ce gaz brûle spontanément à l'air en répandant des fumées blanches avec une flamme visible dans l'obscurité; il détone avec l'oxygène. MM. Thorpe et Rodger ont décrit minutieusement les phénomènes concomittants et ont été particulièrement frappés de l'absence de chaleur dans la flamme produite au sein de l'air; c'est, pensent-ils, une des flammes les plus froides connues. Heumann avait déjà signalé que la phosphorescence du soufre a lieu sans chaleur sensible.

L'oxyluminescence très vive du fluorosulfure de phosphore vient de la façon la plus heureuse placer ce composé en tête de la série inorganique $SPF^3$, $SPCl^3$, $SPBr^3$ dont l'inflammabilité diminue du premier au dernier terme, au même titre que dans les séries d'homologues organiques croissants.

Dans toutes ces combustions, y compris celle de $SPF^3$ (ainsi que je m'en suis assuré), il se produit des acides sulfurique et sulfureux. L'élément actif est bien réellement le soufre et non le phosphore, car la triéthylphosphine $P(C^2H^5)^3$, par exemple, s'oxyde sans luminescence dans les conditions mêmes où les composés sulfophosphorés émettent de la lumière.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides aldéhydes acycliques. Acide aldéhyde succinique.* Note de M. E. **Carrière**, présentée par M. A. Haller.

Les acides aldéhydes acycliques sont fort peu connus jusqu'ici. Il nous a paru intéressant de chercher pour ces composés une méthode générale de préparation.

L'acide aldéhyde succinique $CO^2HCH^2CH^2COH$ a été obtenu par Perkin junior et Sprankling sous forme d'une huile brune, en décomposant par l'eau, à 180°-190°, le produit de condensation de l'acétal bromé et du malonate d'éthyle sodé (*Chem. Soc.*, t. LXXV, p. 16). Von Ungern Sternberg l'obtint à son tour en décomposant, par l'eau, l'acide aconique (*Inaugural Dissertation*, Königsberg, 1904). Enfin, C. Harries

(¹) T.-E. Thorpe et J.-W. Rodger, *Chem. Soc.*, t. LV, 1889, p. 306.

et Ernst Alefeld observèrent sa formation dans la décomposition de l'ozonide de l'acide allylacétique par l'eau (*Berichte*, t. XLII, p. 163). Toutefois ce corps ne semble pas avoir été obtenu jusqu'ici dans un grand état de pureté, en raison même des difficultés présentées par sa préparation.

Wislicenus (*Lieb. Ann.*, t. 363, p. 353) a montré que les éthers des acides bibasiques se condensent facilement avec le formiate d'éthyle. Il observa, en outre, que la saponification de l'éther formylsuccinique par l'eau, en tube scellé, donne de l'acide aldéhyde succinique. Les éthers des acides bibasiques formylés constituent également la matière première à laquelle nous nous sommes adressé pour la préparation de l'acide aldéhyde succinique. Toutefois, la saponification par l'eau en vase clos présentant des difficultés matérielles, nous avons cherché une méthode plus pratique.

Nous avons constaté qu'on obtient des résultats satisfaisants en effectuant la saponification au moyen de l'acide oxalique en solution aqueuse :

$$\begin{array}{l} \phantom{HCO - }CH^2CO^2C^2H^5 \\ \phantom{HCO - }| \\ HCO - CH\ CO^2C^2H^5 \end{array} + 2H^2O = CO^2 + 2C^2H^5OH + \begin{array}{l} CH^2 - CO^2H \\ | \\ CH^2 - COH. \end{array}$$

En recueillant le gaz carbonique, on constate que la vitesse de saponification passe par un maximum au bout d'environ 1 heure. L'élimination de l'alcool au fur et à mesure de sa production accroît la vitesse de décomposition. La saponification terminée, l'eau est éliminée par évaporation dans le vide, en chauffant au bain-marie. L'acide aldéhyde succinique est repris par l'éther. Après élimination du solvant le résidu est distillé dans le vide. Point d'ébullition : 142°-143° sous $15^{mm}$ (au lieu de 134°-136° sous $14^{mm}$ : Harries, *loc. cit.*). Abandonné à lui-même, il cristallise en se polymérisant. Le polymère obtenu pur, par cristallisation de sa dissolution dans l'eau, fond à 167° (au lieu de 147°, point indiqué par Von Ungern Sternberg, C. Harries et Ernst Alefeld). La cryoscopie du polymère dans l'acide acétique montre que c'est un trimère et non un dimère comme l'avaient indiqué C. Harries et Ernst Alefeld (*Berichte*, t. XLII, p. 166 et 167). Le trimère, distillé dans le vide, fournit l'acide aldéhyde succinique et un produit résiduel cristallisé, fondant à 146°, et résultant de la condensation de $2^{mol}$ d'acide aldéhyde succinique avec élimination de $1^{mol}$ d'eau.

La semicarbazone de l'acide aldéhyde succinique, corps cristallisé blanc, fond, par chauffage lent, à 194°-195° avec légère décomposition (au lieu de 177°-178° : Harries, *loc. cit.*).

La paranitrophénylhydrazone, aiguilles rouge violacé, fond à 180°-181° (au lieu de 158° : Harries, *loc. cit.*).

L'oxime de l'acide aldéhyde succinique fond à 102°-103°. L'acide aldé-

hyde succinique, l'acide pyruvique et la β-naphtylamine, en réagissant au sein de l'alcool, fournissent le dérivé naphtocinchoninique correspondant, corps cristallisé, légèrement jaune, F > 250°.

L'éthérification de l'acide aldéhyde succinique présente une importance particulière au point de vue de la constitution de cet acide. On peut, en effet, le considérer soit comme un acide aldéhyde vrai, soit comme une oxylactone :

(I)

$$\begin{array}{l} CH^2 - CHO \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}$$

et

(II)

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH - OH \\ | \qquad\quad \rangle O \\ CH^2 - CO \end{array}$$

Dans le premier cas, on doit donc obtenir l'éther aldéhyde ou l'éther acétal et, dans le second, une alcoxylactone. L'expérience montre qu'on obtient exclusivement l'éther aldéhyde et l'éther acétal, sans trace d'alcoxylactone. L'acide aldéhyde succinique répond donc à la constitution (I), ce que nous nous proposons de vérifier d'autre part par la détermination du volume moléculaire. Ce point est intéressant en ce que, d'après les travaux de MM. Blaise et Courtot, les acides aldéhydes succiniques polyalcoylés semblent au contraire exister seulement sous la forme oxylactonique.

Il y a lieu de remarquer d'autre part que si l'on éthérifie, non plus l'acide aldéhyde monomère, mais son trimère, on obtient exclusivement l'éther aldéhyde succinique. Les composés suivants ont été obtenus à partir de l'alcool éthylique :

L'éther aldéhyde succinique bout à 84° sous $12^{mm}$, l'éther acétal succinique à 105° sous $12^{mm}$. L'éther aldéhyde succinique donne aisément une semicarbazone, une paranitrophénylhydrazone parfaitement cristallisées. L'oxime correspondante bout à 139° sous $14^{mm}$.

La pyridazinone, obtenue par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther aldéhyde succinique, distille à 145° sous $19^{mm}$ et se prend par refroidissement en une masse cristalline, F = 37°.

Nous nous proposons de développer l'étude des dérivés de l'acide aldéhyde succinique et des homologues de ce dernier. Nous nous réservons également d'appliquer la même méthode à la préparation et à l'étude des acides aldéhydes des séries glutarique et adipique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le dérivé aci-nitré du tétraméthylcétofurane.* Note de M. **Georges Dupont**, présentée par M. A. Haller.

Le *tétraméthylcétofurane*, additionné lentement de la quantité calculée d'acide nitrique fumant et abandonné quelques jours à une température inférieure à 20°, se nitre à peu près quantitativement sur le carbone secondaire voisin de la fonction cétonique en donnant le *nitro-β′-tétraméthyl-αα′-céto-β-hydrofurane* (I) :

```
      CO CH — NO²                     CO C = NO²H
      ┌────┐                          ┌────┐
CH³\ C     C /CH³               CH³\ C     O /CH³
CH³/   \  /  \CH³               CH³/   \  /  \CH³
        O                               O
```

I. Forme neutre. II. Forme *aci-*.

Le produit cristallin obtenu, recristallisé dans l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone, donne de très fines aiguilles incolores fusibles de 71° à 72°.

L'étude de ce corps conduit aux conclusions suivantes :

1° Ce dérivé est franchement acide et donne des sels bien définis. C'est un *dérivé nitré en position* α par rapport à la fonction cétonique, car son sel de potassium, traité par le *chlorure ferrique*, donne une coloration rouge extrêmement intense que rassemble l'éther : ce fait est, d'après Konovaloff [1], caractéristique de tels dérivés.

2° Cette variété, fusible à 71°-72°, est-elle constituée par le dérivé nitré vrai (I) ou bien par le dérivé *aci-nitré* (II) ? L'étude du pouvoir réfringent moléculaire montre qu'on a affaire à cette deuxième forme.

En solution alcoolique normale j'ai en effet trouvé, pour le dérivé étudié, $R_M = 49,41$, et pour son sel de potassium 54,01, ce qui donne une différence $\Delta = 4,6$. En effectuant les mêmes opérations, dans les mêmes conditions, sur l'acide acétique et sur son sel de potassium, j'ai trouvé une différence sensiblement égale à 4, c'est-à-dire, on le voit, du même ordre de grandeur que la précédente.

Mais si le produit nitré est cristallisé dans le pétrole bouillant à 80°-100°

---

(1) Konovaloff, *Ber.*, t. XXVIII, 1895, p. 1851.

ou dans la benzine, et maintenu quelque temps vers 80°, il donne, par refroidissement de grosses aiguilles incolores trapues fondant à 78°-79° et possédant, d'autre part, les mêmes propriétés chimiques que la variété précédente. Cette deuxième variété est, très probablement, la *forme nitrée vraie* (I).

La réfraction moléculaire en solution alcoolique normale est, en effet, de 46,44, ce qui donne, avec le sel de potassium, une différence de 7,57. Le gros écart entre cette valeur et celle trouvée pour l'acide acétique reflète donc une transformation plus profonde que la simple substitution de 1^at de potassium à 1^at d'hydrogène. Je dois toutefois dire que les autres moyens de diagnose des pseudo-acides ne m'ont donné aucune différence sensible entre les deux variétés.

3° Le *nitrotétraméthylcétofurane* est un acide assez fort, non déplacé de ses sels alcalins par l'acide acétique.

Les sels de *potassium*, de *sodium*, d'*ammonium* sont les plus solubles; ils cristallisent en paillettes non hygroscopiques. Une solution de concentration normale de ces sels donne, avec les sels de tous les autres métaux, des précipités la plupart du temps cristallins et richement colorés, peu solubles dans l'eau et souvent solubles dans l'éther. J'ai ainsi étudié les sels suivants [A désignant le groupement $(C^8H^{12}O^4N)'$] :

$A^2Ca$, $A^2Ba.2H^2O$, $A^2Zn$, corps cristallisés blancs, assez solubles dans l'eau;

$A^2Cu$, cristaux de couleur *vert clair ;*

$A^2Hg^2$, précipité jaune pâle; $A^2Hg$, précipité *blanc;* $A^2Pb$, jaune pâle; $A^2Fe.2H^2O$, paillettes *violettes;* $A^3Fe$, *brun rouge* très soluble dans les solvants organiques; $A^2Ni$, jaune vert; $A^2Co$ *vieux rose*; $A^2Mn.3H^2O$, paillettes *jaune d'or*.

Avec les sels de *chrome*, on obtient un précipité jaune verdâtre très soluble dans l'éther et qui semble être un sel basique; avec les sels d'*étain*, d'*antimoine*, de *cadmium*, des précipités cristallins blancs; avec les sels d'*uranium*, un précipité jaune d'or.

4° *Décomposition par la chaleur.* — Le *nitrotétraméthylcétofurane* pur peut être distillé dans le vide sans décomposition sensible, mais chauffé à la pression ordinaire il se décompose en donnant :

1° Des produits gazeux abondants, que l'analyse montre formés de $\frac{2}{3}$ d'*oxyde de carbone* et de $\frac{1}{3}$ d'*azote ;*

2° Un liquide bouillant entre 55°-70° et constitué, en majeure partie, par de l'*acétone* et de l'eau ;

3° Enfin un liquide rouge intense, à odeur d'hypochlorites, bouillant vers 170°. Ce corps, abandonné à l'air humide, se prend en une masse cristalline blanche qui, essorée, fond vers 80° en redonnant le liquide rouge primitif. Ce liquide rouge est le *dicétotétraméthylfurane* et le solide blanc son *dihydrate* de formule probable :

$$\begin{array}{c} CO - CO \\ | \quad\;\; | \\ (CH^3)^2 C \quad C (CH^3)^2 \\ \diagdown O \diagup \end{array} + 2H^2O = \begin{array}{c} (OH)^2 C - C(OH)^2 \\ | \qquad\quad | \\ (CH^3)^2 C \qquad C (CH^3)^2 \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

La formule précédente est confirmée par la formation d'une *dioxime* volatile sans fondre vers 240°.

La réaction de décomposition du dérivé nitré peut donc fidèlement se traduire de la façon suivante :

$$2C^8H^{13}O^4N = C^8H^{12}O^3 + 2CH^3 - CO - CH^3 + 2CO + N^2 + H^2O.$$

MINÉRALOGIE. — *Sur les gîtes aurifères filoniens en Afrique occidentale.* Note de M. **Henry Hubert**, présentée par M. A. Lacroix.

J'ai défini précédemment (¹) les régions du type *guinéen* et du type *soudanais*, que j'oppose géologiquement aux régions du type *dahoméen*. L'intérêt de cette distinction s'augmente du fait que tous les gîtes aurifères filoniens que j'ai observés en Afrique occidentale se trouvent exclusivement dans les régions des deux premiers types.

Dans les régions du type guinéen (et celles du type soudanais, qui n'en sont qu'une variante), les filons de quartz, surtout des filons-couches, sont très abondants au milieu des schistes micacés dont ils conservent l'orientation (NNE-SSW) et le pendage (souvent voisin de la verticale). Leur puissance est généralement réduite (quelques centimètres) et quelques-uns seulement de ceux que j'ai observés atteignent plusieurs mètres. On rencontre aussi, mais moins fréquemment, des filons recoupant les schistes; leur puissance est très faible : en Guinée, ce sont surtout des fais-

(¹) *Comptes rendus*, t. 152, p. 1606.

ceaux de veinules ramifiées, irrégulièrement répartis et discontinus. Dans les régions du type soudanais, les roches éruptives sont parfois aussi traversées par des filons de quartz dont l'orientation est voisine de celle des filons-couches.

Ayant déterminé les caractères géologiques des régions aurifères du type guinéen, j'ai recherché si chacune des régions de la boucle du Niger qui présentent les mêmes caractères fournissent également de l'or. Tous mes essais furent positifs, alors qu'ils furent toujours négatifs dans les régions du type dahoméen (roches à facies gneissiques traversées par des granites), même à proximité de filons diabasiques ou quartzeux. D'ailleurs, dans les pays où le type soudanais et le type dahoméen alternent fréquemment, j'ai toujours trouvé que le premier seul est aurifère. L'or est localisé dans le quartz; les essais effectués sur des échantillons de schistes prélevés bien en dehors des filons de quartz ont été négatifs. Les roches éruptives apparaissent également comme pratiquement stériles; d'ailleurs la pyrite, qui est fréquente dans les diabases, et qui est souvent aurifère, fait défaut dans les associations du type guinéen. Cependant, comme les filons quartzeux, qui traversent les roches basiques dans les régions du type soudanais, sont aurifères et que dans les essais poursuivis sur ces quartz, je n'ai pas toujours pu éliminer les parties décomposées de la roche encaissante, il n'est pas possible d'affirmer que celle-ci ne soit jamais aurifère. Mais c'est le quartz qui contient la presque totalité de l'or. Des essais effectués sur des filons de quartz seuls, et la présence du métal précieux visible dans ces filons, lèvent toute incertitude. Quoique l'or puisse être observé dans le quartz indépendamment de la pyrite, c'est surtout celle-ci qui lui a servi de véhicule. On en trouve la preuve dans le fait que celle-ci est ou a été très abondante dans le quartz, et qu'on peut observer, assez rarement il est vrai, l'or soit sous forme de pépites enrobées dans la limonite, soit en minces feuilles dans des veinules de limonite.

La répartition de l'or est irrégulière parce qu'il est localisé dans le quartz, lui-même très irrégulièrement distribué et parce que le quartz est inégalement minéralisé. Les faisceaux de veinules sont le plus régulièrement minéralisés, mais souvent ils disparaissent brusquement. Dans les filons plus continus, l'or est concentré localement et le reste est stérile. Dans les gros filons, la répartition est moins homogène et souvent nulle.

En somme, l'individualisation des filons de quartz à pyrite aurifère est liée à la venue au jour des diabases au milieu des schistes. Postérieurement, la pyrite a disparu et l'or a été mis en liberté.

Bien que les diabases aient traversé aussi les régions du type dahoméen qui forment le substratum des schistes, on comprend que ces régions puissent n'être pas minéralisées, par suite de caractères physiques et structurels de ce substratum qui sont différents de ceux des schistes.

Il est un certain nombre de points sur lesquels je voudrais surtout attirer l'attention.

1° *Extension géographique.* — Les observations s'appliquent à tous les pays compris entre 2° et 12° longitude ouest de Paris, 8°30′ et 14°30′ latitude nord, et j'ai de fortes raisons de croire qu'elles sont applicables à la grande majorité des gîtes aurifères filoniens de l'Afrique occidentale.

2° *Invariabilité des conditions de gisement.* — Il est possible que toutes les régions du type guinéen (ou soudanais) ne soient pas aurifères, mais je crois pouvoir affirmer que toutes les régions aurifères sont du type guinéen (ou soudanais).

3° *Altérations superficielles.* — Sous l'influence des agents superficiels, les schistes micacés se transforment en une masse argileuse colorée par l'hydrate de fer, au milieu de laquelle les filons de quartz, plus ou moins cariés, conservent en profondeur leur allure primitive. Les gîtes parvenus à ce stade d'altération sont les plus faciles à exploiter. D'autre part, au voisinage de la surface, l'hydrate de fer, concentré sous l'influence de l'évaporation, donne naissance à une croûte scoriacée, qui peut être également aurifère.

Un processus analogue de décomposition s'observe aux dépens des autres roches, mais en raison de leur composition minéralogique différente, la croûte superficielle qui les revêt possède des caractères extérieurs différents. On peut donc, par le seul examen de cette croûte superficielle, reconnaître si l'on est dans une région susceptible de renfermer des gîtes aurifères filoniens.

4° *Modelé caractéristique.* — J'ai indiqué précédemment [1] les différents modelés existant dans la Boucle du Niger. D'après cela, on voit que les régions de gîtes aurifères filoniens, qui ont une constitution géologique bien définie, possèdent un modelé typique. Par suite, l'examen, même à grande distance, du profil des accidents du relief d'une région soudanaise, ou l'étude d'une carte où le nivellement est porté en courbes, permet à un observateur entraîné de reconnaître si cette région est susceptible de renfermer des gîtes aurifères filoniens.

MÉDECINE. — *Méthodes thérapeutiques fondées sur l'excitation et la frénation de l'activité des glandes endocrines par des procédés physiques.* Note de M. **Ph. Nogier**, présentée par M. d'Arsonval.

Un nombre de plus en plus grand de syndromes morbides, principalement chroniques, sont actuellement attribués à des perturbations dans le

(1) *Le relief de la Boucle du Niger*, in *Ann. de Géogr.*, t. XX, n° 110, p. 155.

fonctionnement des glandes à sécrétions internes, perturbations par excès ou par défaut d'activité.

Le défaut d'activité de ces organes a été combattu par l'opothérapie qui consiste à apporter *de l'extérieur* à l'organisme malade la sécrétion qui lui manque après l'avoir extraite d'une glande animale. On ne connaît pas de moyens thérapeutiques vraiment spécifiques et efficaces à opposer à l'hyperfonctionnement des glandes endocrines.

Il est logique de penser que les mêmes agents physiques qui agissent efficacement sur les glandes exocrines agiront sur les glandes endocrines.

On peut agir sur le fonctionnement des glandes, soit en modifiant leur circulation, soit par l'intermédiaire des fibres nerveuses sécrétoires, soit directement sur le protoplasma des cellules glandulaires. Il n'est généralement pas possible de dissocier ces modes d'action.

Or les courants électriques, la thermopénétration, les rayons X, les rayons du radium sont capables de modifier dans un sens ou dans l'autre le fonctionnement des organes glandulaires.

Si l'on fait agir le courant galvanique sur les glandes salivaires, on augmente très notablement la quantité de salive excrétée (action excitatrice). Cette action sur une glande exocrine donne l'image de ce qui se passe dans une glande endocrine dont nous ne pouvons saisir la sécrétion.

Si l'on fait agir sur le corps thyroïde en état d'hyperfonctionnement les rayons émis par l'ampoule de Röntgen, on diminue l'activité de la sécrétion interne de la glande (action frénatrice) et l'on voit disparaître les accidents qu'elle déterminait (basedowisme). Ce traitement de la maladie de Basedow tend à devenir classique.

Dans la méthode thérapeutique que nous proposons, deux cas sont à envisager :

1° *La sécrétion glandulaire est en défaut.* — On la stimulera et on la régularisera par l'emploi du courant galvanique ou du courant galvanofaradique, le pôle négatif étant le pôle actif, ou encore par la thermopénétration. Dans certains cas, on pourra même combiner ces deux modes d'action.

2° *La sécrétion glandulaire est en excès.* — On la réfrénera et on la régularisera par l'emploi des rayons X filtrés ou des rayons $\gamma$ du radium.

On verra ainsi disparaître graduellement les accidents que cette sécrétion exagérée engendrait.

Cette méthode de frénation du fonctionnement glandulaire pourra servir à limiter l'action des applications excitatrices au cas où un traitement un peu énergique chez un sujet trop sensible aurait amené à dépasser l'effet utile.

ENTOMOLOGIE. — *Un Encyrtide nouveau* (Encyrtus sericophilus) *utile à la Sériciculture.* Note de M. **A. Conte**, présentée par M. E. Perrier.

Les entreprises séricicoles sont, en Asie orientale (Japon, Chine, Indo-Chine, Indes), très souvent décimées par des mouches du groupe des Tachinaires. Celles-ci pondent leurs œufs, soit sur les feuilles du Mûrier, soit sur les vers à soie; elles évoluent, à l'état larvaire, dans le corps de ces derniers dont elles provoquent la mort. Des pertes de 75 à 80 pour 100, du fait des mouches parasites, ne sont pas rares dans les magnaneries asiatiques.

MM. Broquet et Villeneuve ont fait connaître, en 1910, les mœurs d'une de ces Tachinaires (*Tricholygra sorbillans*), très abondante en Cochinchine et dont l'aire de dispersion est d'une remarquable étendue.

Le Laboratoire d'études de la condition des soies de Lyon a reçu, grâce à l'obligeance de M. Bui Quang Chîeu, directeur de la station de Tan Chau, un envoi de *Tricholyga sorbillans* récoltées dans cette localité. J'ai constaté que la plupart des pupes étaient perforées d'orifices circulaires d'un diamètre atteignant à peine un demi-millimètre. Ces orifices s'observent, en nombre variable suivant les pupes, depuis 1 jusqu'à 5. A côté de ces pupes et dans l'intérieur de certaines d'entre elles, j'ai trouvé en abondance un petit Hyménoptère que, malgré son mauvais état de conservation, je puis rapporter au groupe des Encyrtides. C'est là l'auteur des perforations de pupes que je constatai; c'est un parasite qui, vu sa fréquence et le rôle économique qu'il peut jouer, a un grand intérêt.

Aucun parasite des Tachinaires du *Bombyx Mori* n'a été signalé jusqu'à ce jour en dehors d'une mouche « The Midje » que MM. Broquet et Villeneuve citent d'après Cleghorn et Marshall, comme parasite des Tachinaires dans l'Inde. Ces observations n'ont d'ailleurs pas été confirmées.

L'*Encyrtus sericophilus* n. sp. est un petit Hyménoptère long de $1^{mm},5$ environ, de couleur noire à reflets métalliques verdâtres. La tête, de couleur foncée, est volumineuse, plus large que le thorax et couverte d'une fine pubescence. Les antennes jaune noirâtre, velues, sont coudées, de 13 articles, le second près de quatre fois plus long que le premier; les quatre derniers très élargis forment une massue conique. Le thorax est trapu, de couleur fauve noirâtre; le prothorax très réduit; le mésothorax volumineux, renflé; le métathorax conique. Les pattes sont de couleur jaune clair sur toute leur étendue; la deuxième paire porte un énorme éperon à l'articulation tibio-tarsienne, les tibias postérieurs ont deux éperons plus petits inégaux. Les ailes sont amples, hyalines, couvertes de nombreux poils épars, sauf sur deux bandes basales

transversales. Les ailes antérieures sont soutenues par une nervure costale qui, vers son milieu, donne une courte branche bifurquée à son extrémité.

L'abdomen, à peu près de la longueur du thorax, est conique, velu, terminé par un oviscape étroit s'insérant en dessous de l'abdomen et faisant saillie.

Toute la biologie de l'*Encyrtus sericophilus* est encore à étudier, mais sa présence, si abondante à Tan Chau, le signale déjà comme un auxiliaire précieux pour la Sériciculture. De très petite taille il peut échapper à l'observation des éleveurs, mais l'examen des pupes de mouches révélera sa présence par les perforations circulaires ayant servi à la sortie de l'insecte. Cette présence constatée dans une magnanerie, il sera facile d'assurer la multiplication de l'*Encyrtus*. On devra jeter tous les cadavres de vers à soie dans une caisse recouverte d'une toile métallique à mailles de $2^{mm}$. Les *Encyrtus* qui écloront pourront ainsi sortir et se répandre dans la magnanerie pour parasiter les Tachinaires. Quant aux Tricholyges qui naîtront, elles ne pourront s'échapper et recommencer leur cycle dévastateur comme cela arrive lorsqu'on jette simplement les cadavres des vers hors de la magnanerie.

Enfin l'importation de l'*Encyrtus sericophilus* devra être tentée dans toutes les régions où les éducations sont décimées par les Tachinaires; hôte bien adapté du *Tricholyga sorbillans* dont l'aire de dispersion est énorme, il y aura néanmoins lieu de chercher à l'introduire partout où des Tachinaires s'attaquent aux vers à soie et de mettre à profit son rôle d'hyperparasite contre ces mouches si nuisibles (*Ugimya sericaria*, *Tachina rustica*, etc.).

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur la détermination des caractères sexuels secondaires chez les Gallinacés*. Note de M. A. **Pézard**, présentée par M. Edmond Perrier.

Dans une première série d'expériences (1), nous avons montré que tous les caractères sexuels secondaires des Gallinacés mâles ne sont pas, comme on le croyait, sous la dépendance du testicule; seuls, les organes érectiles (crête, barbillons, oreillons) sont conditionnés par la glande mâle fonctionnant, en la circonstance, comme glande à sécrétion interne, tandis que le

(1) *Comptes rendus*, t. 153, p. 1027.

développement si caractéristique des phanères (plumage et ergots) échappe à cette influence.

Nos nouvelles recherches viennent confirmer cette manière de voir; les unes, dans lesquelles nous avons fait reparaître, chez des castrats, les organes érectiles, grâce à des transplantations testiculaires; les autres, dans lesquelles nous avons provoqué une régression remarquable des mêmes organes, en pratiquant, chez des mâles, la castration postpubérale.

*Série I.* — Trois coquelets, nés en août 1911, sont mis en expérience. L'un d'eux est conservé comme témoin, les deux autres sont castrés le 22 janvier 1912; l'intégrité de l'ablation est soigneusement contrôlée et obtenue; sitôt enlevés, les organes sont recueillis sur un verre aseptique, coupés en petits fragments, semés dans la cavité péritonéale de l'animal dont ils proviennent.

Dans la suite, nous mesurons périodiquement la crête et les barbillons et nous notons toutes les particularités relatives à l'instinct sexuel, l'ardeur combative, le chant, enfin le plumage et les ergots.

| Témoin. | Poids de l'animal. | Dimensions de la crête. | Dimensions des barbillons. | Remarques. |
|---|---|---|---|---|
| 22 janvier.... | 1094 | 60×34 | 29×32 | Ni chant, ni instincts |
| 6 février .... | 1260 | 70×39 | 34×42 | Chant, instincts sexuels |
| 22 février .... | 1351 | 78×45 | 38×48 | Id. |
| 6 mars...... | 1426 | 86×51 | 40×50 | Id. |
| 24 avril...... | 1450 | 88×51 | 42×52 | Id. |
| *Castrat* n° 1. | | | | |
| 22 janvier.... | 1108 | 58×35 | 28×26 | Ni chant, ni instincts |
| 6 février .... | 1257 | 49×28 | 25×22 | Id. |
| 22 février .... | 1336 | 59×34 | 32×27 | Chant, instincts |
| 6 mars...... | 1291 | 65×38 | 35×36 | Id. |
| 24 avril...... | 1495 | 80×48 | 43×49 | Id. |
| *Castrat* n° 2. | | | | |
| 22 janvier.... | 1390 | 65×34 | 35×25 | Chant, instincts sexuels |
| 6 février .... | 1403 | 54×25 | 30×25 | Ne chante plus, instincts peu nets |
| 22 février .... | 1542 | 56×31 | 30×32 | Chant, instincts |
| 6 mars...... | 1587 | 65×38 | 35×36 | Id. |
| 24 avril...... | 1824 | 74×44 | 40×40 | Id. |

Après une modification régressive, facilement explicable et très caractéristique, les organes érectiles ont, sous l'influence des transplantations, repris à peu près leur croissance normale, en même temps, d'ailleurs, que

leur aspect normal, sanglant et injecté. Par contre, aucune modification dans le développement des phanères.

*Série II.* — Quatre coqs, complètement adultes et d'âge un peu différent, sont mis en expérience en janvier et mars 1912 : l'un est conservé comme témoin et ne présente, pendant la durée de nos recherches, aucune modification intéressante ; les trois autres sont castrés et suivis comme précédemment.

*Castrat* n° 1 *opéré le* 18 *janvier* 1912. *Poids des testicules* : 8g.

| | Poids de l'animal. | Dimensions de la crête. | Barbillons. | Remarques. |
|---|---|---|---|---|
| 18 janvier.... | 1830 | 84×41 | 47×40 | Crête rouge, chant, instincts sexuels |
| 30 janvier.... | 1712 | 70×36 | 38×36 | Organes érectiles, farineux, ratatinés ; ni chant, ni instincts |
| 13 février.... | 1440 | 67×30 | 30×36 | |

*Castrat* n° 2 *opéré le* 18 *janvier* 1912. *Poids des testicules* : 10g.

| | Poids de l'animal. | Dimensions de la crête. | Barbillons. | Remarques. |
|---|---|---|---|---|
| 18 janvier.... | 2090 | 86×45 | 42×58 | Crête rouge, chant, instincts sexuels |
| 30 janvier.... | 2389 | 69×40 | 35×45 | Organes érectiles, farineux et ratatinés ; ni chant, ni instincts |
| 13 février.... | 2680 | 58×28 | 30×40 | |
| 6 mars...... | 2316 | 55×26 | 31×28 | |

*Castrat* n° 3 *opéré le* 20 *mars* 1912. *Poids des testicules* : 42g.

| | Poids de l'animal. | Dimensions de la crête. | Barbillons. | Remarques. |
|---|---|---|---|---|
| 20 mars...... | 2571 | 110×68 | 50×60 | Crête sanglante, chant, instincts sexuels |
| 3 avril...... | 2322 | 94×62 | 41×45 | Crête farineuse, ni chant, ni instincts sexuels |
| 17 avril...... | 2329 | 80×50 | 32×40 | |
| 24 avril...... | 2380 | 74×45 | 25×39 | |

Les castrats nos 1 et 2 étant morts, le premier à la suite d'une paralysie du train postérieur, le deuxième d'une péritonite, ayant causé toutes deux un amaigrissement considérable, nous nous sommes demandé si le jeûne, l'infection ou bien un traumatisme analogue à celui que provoque toute opération sanglante, ne seraient point la cause de la régression si caractéristique et si continue des organes érectiles. Aussi avons-nous soumis parallèlement trois coqs adultes à chacune des influences énoncées : dans aucun de ces cas, suivis pendant une quinzaine de jours, nous n'avons provoqué de changement appréciable des organes qui nous occupent, à peine une diminution de turgescence de la crête et un bleuissement de l'extrémité des crétillons (indices de tout état maladif).

Dans les deux séries d'expériences nous n'avons observé aucune perturbation spéciale dans le développement du plumage et des ergots, ce qui vérifie nos premières conclusions.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Nouvelles expériences sur la nature de la mémoire chez* Coris julis *Gthr.* Note de M. **Mieczyslaw Oxner**, présentée par M. Yves Delage.

Si mes expériences précédentes (¹) jettent un peu de lumière sur la nature des processus associatifs chez les Poissons marins, celles que je viens d'exécuter depuis au Musée océanographique, avec le concours efficace de mon ami M. W. Wietrzykowski, promettent d'être de beaucoup plus intéressantes. Ces expériences avec la Girelle (*Coris julis*) ont été faites toujours à l'aide de la même technique (voir ma 2e Note), mais j'y ai introduit trois nouveaux procédés : l'élimination, la substitution et l'inversion du cylindre « positif » (voir ma 3e Note). Je m'empresse de communiquer brièvement les résultats principaux de la première série. Voici, dans l'ordre chronologique, le cours des expériences de cette série (*élimination*) :

1. J'immerge dans l'aquarium, où se trouve une seule Girelle, simultanément le cylindre « positif » (par exemple, vert, avec nourriture) et le cylindre « neutre » (par exemple, rouge, sans nourriture). Cette opération est répétée quotidiennement pendant 7 à 10 jours. A cette époque (voir 2e Note), la mémoire se manifeste déjà assez bien, sans toutefois être très solidement fixée. Si je plonge alors dans l'eau les deux cylindres en question, *mais sans nourriture*, le poisson pénètre immédiatement dans le cylindre « positif ».

2. Le lendemain de la constatation précédente, j'immerge *deux cylindres « positifs »*, mais *sans nourriture*. Le poisson *pénètre* sans retard successivement *dans les deux* cylindres, et cherche la nourriture à l'endroit où elle aurait dû se trouver, c'est-à-dire sous le cordon de soie.

3. Le lendemain de cette dernière réaction, j'immerge *deux cylindres « neutres » sans nourriture*. Le poisson tourne *autour* de ces deux cylindres et, au bout d'une minute, entre dans l'un, puis dans l'autre cylindre, pour les quitter de suite. J'enlève ces cylindres.

4. Cinq minutes après, j'immerge un cylindre *positif* et un *neutre*, tous les *deux*

(¹) *Comptes rendus*, 12 février, 4 et 25 mars 1912.

*sans nourriture*. Le poisson *pénètre* immédiatement *dans* le cylindre *positif* et y cherche la nourriture, comme il est dit au n° 2; il retourne à l'intérieur de ce cylindre plusieurs fois, mais *ne prête aucune attention au cylindre « neutre »*.

5. Pendant les cinq jours suivants, je répète de nouveau les opérations du n° 1, pour fixer solidement la mémoire du poisson pour la couleur du cylindre *positif*.

6. Après ce délai, je répète l'opération du n° 3 (*deux cylindres neutres*, *sans nourriture*). Le poisson tourne alors un peu *autour* des cylindres, mais cette fois-ci *n'entre plus à l'intérieur*. J'enlève les cylindres.

7. Cinq minutes plus tard, j'immerge les *deux cylindres « positifs » sans nourriture* (n° 2). Même résultat que celui du n° 2. J'enlève ces cylindres.

8. De suite, je répète l'opération du n° 4 et j'obtiens la même réaction qu'au n° 4.

Des expériences de cette série je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes : la réaction du n° 3 montre qu'à la suite des opérations du n° 1 le poisson a acquis avant tout *l'habitude* (ou peut-être l'association des sensations de la nourriture et de la forme de l'objet, cylindres, en la circonstance) *de chercher sa nourriture dans les cylindres*, *comme tels* (n° 3); mais la réaction du n° 4 prouve que, lorsque je mets en présence les deux facteurs : *l'habitude* (n° 3) *et l'association* (n$^{os}$ 1, 4) *des sensations de la nourriture et de la couleur du cylindre « positif »*, c'est alors cette association qui détermine le mouvement coordonné de l'animal ayant pour but de saisir la nourriture. Lorsqu'après les opérations du n° 5 *les processus associatifs* (comprenant *la couleur* du cylindre *positif* et la nourriture) deviennent plus stables, alors ils prennent définitivement le dessus sur l'habitude (n$^{os}$ 6, 7, 8). En somme, le *processus associatif* du n° 1 ne serait *pas simple* (comme on pourrait le croire au premier coup d'œil), *mais complexe*, et il se composerait des facteurs suivants : la sensation de la nourriture, la sensation de la forme de l'objet (la même forme dans les deux cylindres : *neutre* et *positif*) et la sensation de plus en plus *prédominante* d'une *couleur* déterminée, celle du *cylindre positif*.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Production directe de l'urée aux dépens des albuminoïdes, soit par oxydation, soit par hydrolyse.* Note de M. **R. Fosse**, présentée par M. Émile Roux.

Pour reproduire artificiellement le phénomène biologique, aussi mystérieux qu'important, de la métamorphose des albuminoïdes en urée, les

chimistes ont soumis l'albumine à deux traitements, qui n'ont pas eu le même succès : l'*oxydation* et l'*hydratation*.

Les remarquables recherches de l'école allemande, justifiant une heureuse prévision de Schützenberger, établissent la possibilité de passer *indirectement* des albumines à l'urée. L'hydrolyse par les acides minéraux permet en effet de détacher des protéiques et d'y doser une substance productrice d'urée, l'arginine.

Les phénomènes de combustion de l'organisme, révélés par Lavoisier, et la découverte par Prévost et Dumas de l'urée dans le sang (1823), conduisirent A. Béchamp à constater que l'urée se forme dans l'oxydation permanganique de l'albumine en milieu alcalin (1856). Staedeler (1857) et Subbotin (1865) contestèrent cet important résultat, qui fut affirmé de nouveau par Béchamp (1870) et soutenu par Ritter (1871).

Tandis que Lœw, Tappeiner, Kolbe, Lossen infirmèrent la découverte de Béchamp, Hofmeister (1896) et Hugounenq (1901) annoncèrent que l'oxydation ammoniacale de l'albumine conduit à l'urée.

Les Traités, anciens ou récents, de Schützenberger, Würtz, Ladenburg, Neumeister, Arthus, Oppenheimer, Richter et Anschütz, Hammarsten, Lambling (1911) estiment tous que la production artificielle d'urée par oxydation de l'albumine n'a jamais été réalisée.

A. Gautier [1], Berthelot et Jungfleisch émettent une opinion contraire.

*Démonstration de la formation d'urée dans l'expérience de Béchamp :*

$5^g$ à $6^g$ de $MnO^4K$ pulvérisés sont introduits dans un vase contenant $100^{cm^3}$ d'eau et $5^g$ d'albumine pure, coagulée, imbibée d'eau par trempage préalable durant 4 à 5 heures. Le mélange est plongé dans un bain-marie à 75°-80° et agité de temps en temps. La coloration du caméléon ayant disparu, une nouvelle dose est ajoutée et l'opération répétée jusqu'à destruction totale de $35^g$ de permanganate. Après essorage, lavage du vase et du peroxyde avec $150^{cm^3}$ d'acide acétique cristallisé, le filtratum incolore est traité par $30^{cm^3}$ de solution alcoolique de xanthydrol à $\frac{1}{20}$. Un trouble se produit, puis un précipité blanc volumineux se sépare, formé de petits cristaux. Essoré après quelques heures, lavé à l'alcool, dissous dans la pyridine à l'ébullition au reflux, il se dépose par refroidissement en cristaux brillants, qu'on essore, lave à l'alcool et sèche à 100°-110°.

L'analyse complète identifie ce corps à l'*urée-di-xanthylée*

$$O\left<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right>CH - NH - CO - NH - CH\left<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right>O$$

(1) « L'observation si souvent contredite de M. Béchamp paraît toutefois exacte ». (A. Gautier, *Chimie biologique*).

découverte et signalée par nous dans une Note à l'Académie (*Comptes rendus*, t. 145, p. 813).

Quoique l'urée ait ainsi pris naissance au sein d'un mélange oxydant, il n'en faudrait cependant pas conclure que sa formation soit due nécessairement et exclusivement à un processus d'oxydation. Les travaux de Schützenberger, Schulze et Steiger, Drechsel, Kossel, Richet, Kossel et Dakin, et la théorie d'Armand Gautier sur la formation possible dans l'organisme d'une certaine quantité d'urée, par voie anaérobie, nous ont conduit à penser que ce corps devait aussi se produire *directement par l'action des alcalis sur l'albumine*.

L'expérience a très largement vérifié cette hypothèse et nous a ainsi mis en possession, à la fois, d'un mode de formation de l'urée jusqu'ici inconnu et d'une *nouvelle réaction générale, caractéristique et sensible, des matières protéiques*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude des substances indialysables urinaires*. Note de MM. **H. Labbé** et **G. Vitry**, présentée par M. Dastre.

Si l'on dialyse de l'urine contre de l'eau distillée dans un dialyseur d'épaisseur et de matière convenables, la presque totalité des substances minérales et la plus grande partie des substances organiques passe dans le liquide intérieur. Ce fait a été signalé par A. Gautier et Mme Eliacheff. Dans le dialyseur, il reste une petite quantité de substances azotées de constitution inconnue. Depuis 1908, nous avons entrepris de recueillir et de doser d'une façon exacte ces substances afin d'établir leur proportion et leur importance comme matériaux urinaires.

Grâce à un dispositif de dialyse continue en sacs de parchemin, nous avons réussi à surmonter la plupart des difficultés techniques qui s'attachent à cette étude et nous apportons aujourd'hui un résumé des premiers résultats obtenus.

$400^{cm^3}$ d'urine sont introduits dans un sac de parchemin dont la surface extérieure est baignée entièrement par l'eau distillée qui se renouvelle par un courant lent et continu ($75^l$ en 30 heures). Au bout de ce temps, il reste dans le dialyseur un liquide (de volume supérieur de $\frac{1}{3}$ environ au volume initial de l'urine) contenant en dissolution les substances indialysables mélangées à une faible proportion de substances minérales qui restent fixées. Le liquide est évaporé, complété à un volume

connu et l'on effectue les déterminations qui permettent d'arriver aux données ci-dessous condensées :

*Urines de sujets normaux.*

| Nos. | Azote total indialys. | | Indialys. total. | | Acidité indialys en $SO^4H^2$. | Acidité (urine primit.) en $SO^4H^2$. | Azote total (urine primit.). | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | pour 1000 | 24 h | pour 1000 | pour 1000 | pour 1000 | 24 h |
| 1....... | 0,27 | 0,27 | 1,60 | 1,60 | 0,032 | 0,56 | 7,14 | 7,14 |
| 2....... | 0,17 | 0,17 | 1,85 | 1,85 | 0,032 | 0,39 | 6,41 | 6,41 |
| 3....... | 0,15 | 0,25 | 0,84 | 1,43 | 0,032 | 0,89 | 7,05 | 11,98 |
| 4....... | 0,27 | 0,27 | 1,56 | 1,56 | 0,032 | 1,27 | 5,82 | 5,82 |
| 5....... | » | » | 1,15 | 1,32 | 0,026 | 1,17 | 11,11 | 12,77 |
| Moy. | 0,21 | 0,24 | 1,40 | 1,55 | 0,029 | 0,85 | 7,50 | 8,82 |

*Rapports.*

| Nos. | N indialys. : N primitif urin. | N indialys. : indialys. tot. | Indialys. tot. : ext. organ. urin. | Acid. indialys. : indialys. tot. | Acid. indialys. : acidité urin. |
|---|---|---|---|---|---|
| | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 | p. 100 |
| 1....... | 3,70 | 16,90 | 5,50 | 2,00 | 5,70 |
| 2....... | 2,65 | 9,18 | 7,48 | 1,73 | 8,10 |
| 3....... | 2,12 | 17,80 | 3,84 | 3,70 | 3,59 |
| 4....... | 4,63 | 17,30 | 5,79 | 2,11 | 2,51 |
| 5....... | » | » | 3,06 | 2,26 | 2,22 |
| Moy.. | 3,27 | 15,30 | 5,13 | 2,36 | 4,42 |

Ces substances indialysables, éliminées dans une proportion de $1^g,50$ à $2^g$ par 24 heures, mais dont la quantité s'élève considérablement dans certains états pathologiques, ne renferment pas d'acides aminés. Exceptionnellement, on peut trouver, dans certains indialysables, des traces de substances dont l'azote est dosable au formol, mais il ne s'agit là que d'impuretés ayant échappé à la dialyse.

D'autre part ces substances sont acides et fortement azotées. Elles renferment presque toujours de petites quantités d'albumine qui sont susceptibles de coaguler et de s'insolubiliser par la chaleur. Elles sont très solubles dans l'eau froide. Ces caractères concordent avec ceux des polypeptides et des produits de dégradation assez élevés dans l'échelle du dédoublement des protéiques, dont ces substances présentent certaines réactions. Nous nous réservons de déterminer leurs caractéristiques chimiques, ainsi que leur coefficient de toxicité.

A un autre point de vue, il paraît intéressant de noter que la détermina-

tion de l'azote indialysable tend à faire disparaître la rubrique provisoire de l'azote indosé urinaire.

Groupons les diverses données :

| Nos. | N indialysable pour 1000. | N indosé urine pour 1000. | Différence (N indosé — N indialys.) |
|---|---|---|---|
| 1............. | 0,27 | + 0,71 | + 0,44 |
| 2............. | 0,17 | + 1,03 | + 0,86 |
| 3............. | 0,15 | + 0,53 | + 0,38 |
| 4............. | 0,27 | — 0,10 | — 0.37 |
| Moyennes...... | 0,21 | + 0,57 | |

On voit qu'il existe un écart entre l'azote indosé et l'azote indialysable. Cet écart représente donc des substances azotées dialysables, peut-être une fraction de l'acide hippurique ou de corps analogues. Si la détermination de l'azote indialysable n'annule donc pas la rubrique de l'azote indosé, elle montre, tout au moins, que, pour arriver à un semblable résultat, il faut procéder à une séparation préalable et complète des substances dialysables et indialysables, par la méthode ci-dessus décrite.

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine des plis de l'Atlas saharien.* Note (1) de M. **Louis Gentil**, présentée par M. Pierre Termier.

L'origine des plissements qui prennent part à la structure de l'Atlas saharien a été différemment interprétée jusqu'ici. M. É. Ritter les attribue à une poussée normale à l'axe de ses amygdales de plis, M. Savornin et M. G.-B.-M. Flamand admettent l'influence de plis sous-jacents, enfin M. H. Roux les envisage comme la résultante de deux ondulations interférentes.

Il me semble beaucoup plus simple d'expliquer les rides de l'Atlas saharien comme nous avons expliqué précédemment celles du Haut Atlas occidental marocain (2).

Les faisceaux de plis qui le constituent se trouvent également compris entre deux massifs tabulaires : au Sud, le Plateau saharien, qui forme, par son immense étendue, un *bouclier africain;* au Nord, le plateau secondaire de la région de Saïda que j'ai relié, par les monts de Tlemcen, avec le

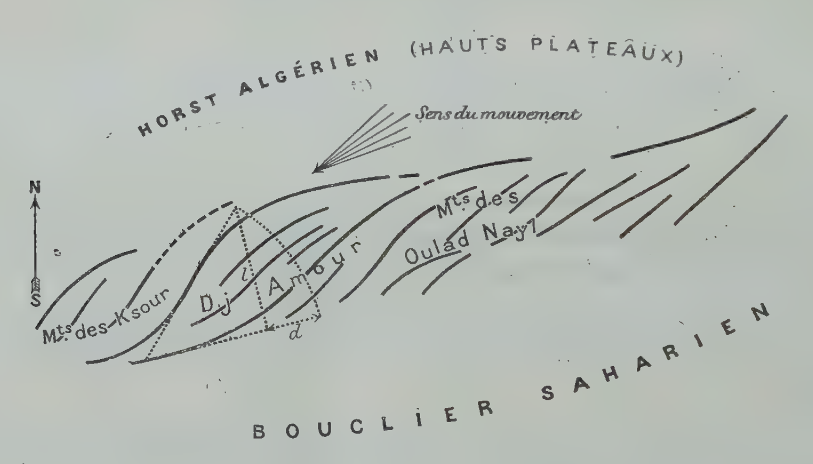
(1) Présentée dans la séance du 22 avril 1912.

(2) *Comptes rendus,* 15 avril 1912.

Jurassique d'architecture tabulaire des monts Beni Bou Zeggou; ce dernier se poursuit à l'Ouest par la gada de Debdou et le plateau du Rekkam, venant buter, à la Mlouya, contre le Moyen Atlas.

La continuité du plateau secondaire sous les grandes plaines des Chotts n'est pas douteuse; M. G.-B.-M. Flamand la considère avec raison comme une zone affaissée, puis comblée par les dépôts alluvionnaires et lacustres de la période néogène, ce qui confirme l'existence d'accidents du même genre, quoique beaucoup plus réduits, que j'ai signalés dans le plateau qui forme la bordure de la plaine d'Angad. Il en résulte que l'ensemble des hauts plateaux et des hautes plaines du Sud-Algérien et des confins algéro-marocains, doit être considéré comme la couverture récente d'un horst ancien tout à fait comparable à celui de la Meseta marocaine.

Si donc l'on admet que la zone effondrée vers la fin des temps primaires, lors du morcellement de la chaîne hercynienne — sur l'emplacement duquel s'est établi le Haut Atlas — se prolongeait au delà du Maroc jusqu'à la Syrte, on conçoit que les dépôts néritiques de l'Atlas saharien aient pu, à l'époque néogène, *être comprimés entre le horst algérien et le bouclier saharien*, par un rapprochement du premier.




Représentation schématique de l'allure des plis de l'Atlas saharien (d'après E. Ritter).

Admettons ce mouvement *en profondeur* du socle hercynien des dépôts secondaires et tertiaires du Sud-algérien. Un déplacement à peu près NS aurait produit une série de plis dirigés à peu près EW, c'est-à-dire suivant l'axe de l'Atlas saharien, dans les terrains secondaires de cette région. Des plis longitudinaux ayant cette direction se montrent à la bordure septentrionale et méridionale des faisceaux qui les composent; mais nous avons vu qu'ils se *relayent* mutuellement par des plis transversaux sensisiblement NE-SN, considérés par M. H. Roux comme la résultante de deux composantes NE et EW. Il suffit donc, pour expliquer la formation des systèmes de

plis que l'on rencontre dans l'Atlas saharien, d'admettre que le *horst algérien s'est déplacé dans le sens du NE vers le SW.*

Il sera possible de nous faire une idée de l'amplitude de ce mouvement profond, les plis transversaux étant à 45° environ des plis longitudinaux. Le déplacement pourra, en effet, être mesuré par la différence $d$ entre l'hypoténuse et le côté de l'angle droit d'un triangle rectangle isocèle dont le côté serait égal à la largeur moyenne $l$ de l'Atlas saharien, soit $l(\sqrt{2}-1)$. Donc, en prenant pour $l$ la largeur approximative de $60^{km}$, nous voyons que le déplacement dans le sens NE-SW du horst algérien a été d'environ $25^{km}$.

Bien entendu, il ne faut attribuer à ces chiffres qu'une valeur approximative, qui nous donne simplement une idée de l'ordre du déplacement qui s'est effectué en profondeur et non sa valeur absolue.

Ici encore, l'interposition du Trias gypseux *plastique* entre le socle primaire et sa couverture secondaire *rigide* a facilité le ridement de cette dernière. Il est à remarquer, en effet, que partout où les anticlinaux à noyau jurassique ont été assez profondément éventrés, la présence des dépôts lagunaires a été signalée.

Une autre conséquence se dégage de la théorie que nous venons d'exposer. J'ai montré que le Moyen Atlas se trouve encadré par des plateaux d'architecture tabulaire, l'un occidental qui est formé par la Meseta marocaine, l'autre oriental qui aboutit à la Mlouya par la gada de Debdou et le Rekkam. Si donc le mouvement profond que nous venons d'invoquer s'est produit, ainsi que je le crois fermement, le Moyen Atlas a été resserré entre les deux horsts, marocain et algérien, et ses plis tertiaires ont pu naître de cette compression, de même que le Haut Atlas et l'Atlas saharien sont nés du rapprochement de ces deux piliers résistants, par rapport au bouclier saharien. Il suffit d'admettre pour cela que la zone affaissée, demeurée zone faible de l'écorce terrestre, que j'ai envisagée sur l'emplacement actuel du Haut Atlas et de l'Atlas saharien, n'était pas seule, mais qu'il en existait une autre croisant la première sous un angle d'environ 45°, correspondant à la direction générale de la chaîne du Moyen Atlas.

Il faut donc nous attendre à ne voir, dans cette chaîne centrale du Maroc, que des plis assez simples sans chevauchements importants, puisque les couches jurassiques qui la constituent n'auront guère subi, par compression latérale, qu'un rétrécissement du cinquième, le Moyen Atlas ayant une largeur moyenne de $100^{km}$.

Quant à la cause du déplacement du horst algérien, il me paraît difficile de la séparer de celle du mouvement principal qui a énergiquement plissé

les formations géosynclinales du Tell; car j'admets, d'accord avec MM. Ritter, Flamand et Roux, que les plis de l'Atlas saharien datent du Néogène, surtout de la deuxième phase de la période miocène. Et, ainsi que je l'ai fait remarquer à plusieurs reprises, la résultante des mouvements orogéniques qui ont plissé le Tell est dirigée vers le Sud; elle a donc pu pousser contre le bouclier saharien le horst profond qui existe sous les hauts plateaux et les hautes plaines du Sud-algérien, ainsi que sous les confins algéro-marocains.

PALÉONTOLOGIE. — *Les* Protoblattinæ *et les* Mylacrinæ *du terrain houiller de Commentry.* Note de M. **Fernand Meunier**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les Orthoptères *Blattidæ* de la sous-famille des *Protoblattinæ* et les *Mylacrinæ* sont peu représentés à Commentry, car l'examen de plus de 1200 empreintes de ces archaïques articulés ne m'a permis de découvrir que quelques intéressantes espèces.

Les *Protoblattinæ* ont souvent la nervation (veination) des élytres offrant des points de ressemblance avec les Paléodictyoptères. Toutefois, les documents connus actuellement, encore beaucoup trop fragmentaires, ne permettent pas de démêler, avec certitude, quelques traits de la phylogénie de ces êtres et des Paléodictyoptères.

Les Protoblattines du genre *Blattinopsis* sont de beaux Nomoneures primaires. *Blattiopsis* (*Fulgorina*) *Goldenbergi* Brongniart a $50^{mm}$ de longueur, *Blattinopsis ovalis* Brgt. est de dimension plus modeste; *Blattinopsis Perrieri* a une taille relativement minuscule; *Blattinopsiella pygmæa* est une gracieuse forme houillère de $7^{mm}$ de longueur.

*Protoblattina Bouvieri* et *Protoblattina Giardi* ressemblent aussi à des Paléodictyoptères.

*Protoblattiniella minutissima* est une très délicate forme stéphanienne de $4^{mm},5$ de longueur et $0^{mm},5$ de largeur; le corps a $14^{mm}$ de long. Schlechtendall et Handlirsch ont signalé des articulés fossiles rappelant le facies de ce Nomoneure et considérés par ces auteurs comme représentant des états jeunes de *Blattidæ*. La nervation du type de Commentry est beaucoup plus critère que celle des formes connues.

*Lapparentia superba* s'écarte de toutes les formes décrites, ce fossile a des traits de ressemblance avec les *Eucœnus;* par la morphologie du

thorax, il se range irrécusablement parmi les *Blattidæ*. C'est aussi le cas de *Protoblattina Bouvieri* et *Fayoliella elongata*. *Polietes elegantissima* a également quelque analogie avec les *Eucœnus*, mais il se rapproche davantage du genre *Polyetes* Handlirsch. D'autres Protoblattines de Commentry offrent également un grand intérêt paléo-entomologique, notamment *Fayoliella elongata*, *Stenoneura Maximi* Brongniart et *St. Fayoli* Brongniart. Cependant, si intéressantes qu'elles soient, toutes ces formes ne représentent qu'une épave de faune des Nomoneures ayant habité les bords du lac de ce gisement primaire.

Leur étude, très instructive au point de vue de l'évolution des types, ne présente guère d'intérêt pour ce qui concerne la paléontologie stratigraphique. Les *Protoblattinæ* des autres gisements paléozoïques ne sont pas plus concluants.

Dans leur ensemble, les Mylacrines de Commentry offrent un facies morphologique plus monotone que celui des Protoblattines. Le genre *Dictyomylacris* Brongniart, si reconnaissable à la striation radiée du thorax, n'est représenté que par quelques spécimens. *Dictyomylacris Poiraulti* Brongniart, à en juger d'après le type de cet auteur, est une forme assez problématique, le caractère du thorax (échancrure antérieure) sur lequel a été édifié cette espèce paraissant être le résultat d'une cause purement artificielle. *Dictyomylacris insignis* Brongniart ne devait pas être commun à Commentry, car il n'est connu que par de rares individus et quelques variétés, ces dernières pouvant plus tard être érigées en espèces. Les *Paromylacris* Scudder sont de beaux, assez petits mais larges Nomoneures de Commentry. *Paromylacris Jacobsi* est cependant une assez grande forme. *Paromylacris Boulei*, de plus petite taille, présente trois variétés nettement accusées. *Paromylacris Thevenini*, connu par un unique spécimen, est bien distinct des *Paromylacris Jacobsi* et *Boulei*. A Commentry, on n'observe qu'un petit nombre de représentants du genre *Promylacris* offrant cependant des caractères morphologiques assez appréciables. *Necymylacris Boulei* Agnus est une belle et grande mylacrine montrant tous les caractères du genre, si bien décrit et figuré par feu S. H. Scudder.

L'étude des *Blattidæ Protoblattinæ* et des *Palæoblattinæ* mylacrines devient parfois très difficile par suite des caractères asymétriques de l'élytre de droite ou de gauche. Cet état de chose semble indiquer que la veination de ces *Blattidæ* subissait encore de grandes transformations lors du dépôt des schistes houillers de Commentry. Les caractères asymétriques des Protoblattines n'ont conséquemment rien à voir avec les modulations

tératologiques qui affectent quelquefois la veination des élytres et des ailes des insectes hétérométaboles et métaboles.

En résumé, les schistes stéphaniens de Commentry ne nous ont livré que les empreintes et les contre-empreintes de quelques rares *Protoblattinæ*, nous laissant cependant entrevoir quelques chaînons de l'évolution probable des *Blattidæ* en général et des *Protoblattinæ* en particulier. C'est une faune locale, très fragmentaire, mais offrant un grand intérêt scientifique.

M. **Georges Rodillon** adresse une Note *Sur les cristaux en haltère dans les sédiments urinaires*.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 6 heures et demie.

Ph. v. T.

---

## *ERRATA.*

(Séance du 1[er] avril 1912.)

Note de M. *G.-A. Hemsalech*, Sur les vitesses relatives des vapeurs lumineuses de divers éléments dans l'étincelle électrique :

Page 874, ligne 2, *au lieu de* vapeur mécanique, *lire* vapeur métallique.

(Séance du 22 avril 1912.)

Note de M. *H. Deslandres*, Opérations de l'Observatoire de Meudon pendant l'éclipse de Soleil du 17 avril :

Page 1024, ligne 20, *au lieu de* dans les épreuves faites le matin en dehors de l'éclipse, *lire* dans les épreuves faites pendant la journée en dehors de l'éclipse.

Note de M. *Ravin*, Nutrition carbonée des Phanérogames à l'aide de quelques acides organiques et de leurs sels potassiques :

Page 1100, note (³), *au lieu de* 1,26 pour 100, *lire* 1,26 pour 1000.
Page 1101, ligne 5 en remontant, *au lieu de* 0g,80, *lire* 80mg.
Même page, lignes 7 et 8 en remontant, *au lieu de* 0g,3, *lire* 3mg.